PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :   2005-129489

(43)Date of publication of application : 19.05.2005

(51)Int.Cl.	HO1M 4/58 HO1M 4/02 HO1M 10/40

(21)Application number : 2004-234372	(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
(22)Date of filing : 11.08.2004	(72)Inventor : MIYAZAKI SHINYA NISHIDA NOBUMICHI

(30)Priority

| Priority number : 2003339899	Priority date : 30.09.2003	Priority country : JP
2003339900	30.09.2003	JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with improved thermal stability, a load property, and a charging/discharging property without lowering a battery capacity and charging/discharging efficiency.

SOLUTION: A positive electrode 11 used for the nonaqueous electrolyte secondary battery 10 contains a zirconium of not less than 0.01 mol% and not more than 1.0 mol% formed by co-precipitation, a cobalt compound as a cobalt source to which magnesium and/or aluminum is added, and a lithium-containing cobalt complex oxide of a hexagonal system obtained by synthesizing with a lithium compound as a lithium source, expressed by a general formula: $LiCo_{1-X}M_XO_2$ (M=Zr, Mg, Al).
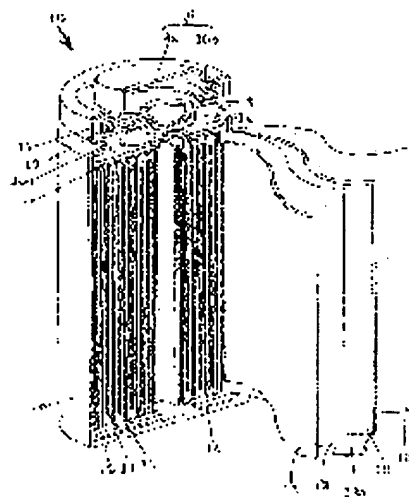
CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1]
It is the nonaqueous electrolyte secondary battery provided with positive active material in
which occlusion and discharge of a lithium ion are possible, negative electrode active material
in which occlusion and discharge of a lithium ion are possible, and a nonaqueous electrolyte,
As for said positive active material, a zirconium receives cobalt volume according to
coprecipitation. A cobalt compound as a source of cobalt in which it was added less than 1.0
mol % at more than 0.01 mol %, and magnesium was added less than 3.0 mol % at more than
0.01 mol % to cobalt volume, A nonaqueous electrolyte secondary battery, wherein a general
formula obtained by composition with a lithium compound as a lithium source is a lithium
content cobalt multiple oxide of a hexagonal system expressed with $LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, Mg).

[Claim 2]
The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1, wherein said cobalt
compound is cobalt carbonate or cobalt hydroxide.
[Claim 3]
The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1 or 2, wherein, as for a
lithium content cobalt multiple oxide of a hexagonal system by which said general formula is
expressed with $LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, Mg), charging capacity does not have a phase transition
near 125 mAh/g.
[Claim 4]
It is a manufacturing method of a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with
positive active material in which occlusion and discharge of a lithium ion are possible, negative
electrode active material in which occlusion and discharge of a lithium ion are possible, and a
nonaqueous electrolyte,
A coprecipitation process made to coprecipitate so that a zirconium may be added at more

than 0.01 mol % and less than 1.0 mol % and magnesium may be added less than 3.0 mol % at more than 0.01 mol % to cobalt volume by initial cobalt compound for carrying out pyrolysis generation of the cobalt compound used as a source of cobalt,

A mixing process which mixes the 1st ingredient that consists of a cobalt compound in which said zirconium and magnesium coprecipitated, and the 2nd ingredient that consists of a lithium compound used as a lithium source, and is used as a mixture,

A manufacturing method of a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with a baking process which calcinates said mixture.

[Claim 5]

It is the nonaqueous electrolyte secondary battery provided with positive active material in which occlusion and discharge of a lithium ion are possible, negative electrode active material in which occlusion and discharge of a lithium ion are possible, and a nonaqueous electrolyte,

As for said positive active material, a zirconium receives cobalt volume according to coprecipitation. A cobalt compound as a source of cobalt in which it was added less than 1.0 mol % at more than 0.01 mol %, and aluminum was added less than 3.0 mol % at more than 0.01 mol % to cobalt volume, A nonaqueous electrolyte secondary battery, wherein a general formula obtained by composition with a lithium compound as a lithium source is a lithium content cobalt multiple oxide of a hexagonal system expressed with $LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr,

aluminum).

[Claim 6]

The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 5, wherein said cobalt compound is cobalt carbonate or cobalt hydroxide.

[Claim 7]

The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 5 or 6, wherein, as for a lithium content cobalt multiple oxide of a hexagonal system by which said general formula is expressed with $LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, aluminum), charging capacity does not have a phase transition near 125 mAh/g.

[Claim 8]

It is a manufacturing method of a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with positive active material in which occlusion and discharge of a lithium ion are possible, negative electrode active material in which occlusion and discharge of a lithium ion are possible, and a nonaqueous electrolyte,

A coprecipitation process made to coprecipitate so that a zirconium may be added at more than 0.01 mol % and less than 1.0 mol % and aluminum may be added less than 3.0 mol % at more than 0.01 mol % to cobalt volume by initial cobalt compound for carrying out pyrolysis generation of the cobalt compound used as a source of cobalt,

A mixing process which mixes the 1st ingredient that consists of a cobalt compound in which

said zirconium and aluminum coprecipitated, and the 2nd ingredient that consists of a lithium compound used as a lithium source, and is used as a mixture,
A manufacturing method of a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with a baking process which calcinates said mixture.

[Claim 9]

It is the nonaqueous electrolyte secondary battery provided with positive active material in which occlusion and discharge of a lithium ion are possible, negative electrode active material in which occlusion and discharge of a lithium ion are possible, and a nonaqueous electrolyte, Said positive active material at more than 0.01 mol % to cobalt volume according to coprecipitation A zirconium not more than 1.0 mol %, A cobalt compound as a source of cobalt in which magnesium and aluminum were added, A nonaqueous electrolyte secondary battery, wherein a general formula obtained by composition with a lithium compound as a lithium source is a lithium content cobalt multiple oxide of a hexagonal system expressed with $LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, Mg, aluminum).

[Claim 10]

The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 9, wherein an addition of said magnesium is less than 3.0 mol % in more than 0.01 mol % to cobalt volume and an addition of said aluminum is less than 3.0 mol % in more than 0.01 mol % to cobalt volume.

[Claim 11]

The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 9 or 10, wherein said cobalt compound is cobalt carbonate or cobalt hydroxide.

[Claim 12]

Said general formula $LiCo_{1-x}M_xO_2$. The nonaqueous electrolyte secondary battery according to any one of claims 9 to 11, wherein, as for a lithium content cobalt multiple oxide of a hexagonal system expressed with (M=Zr, Mg, aluminum), charging capacity does not have a phase transition near 125 mAh/g.

[Claim 13]

It is a manufacturing method of a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with positive active material in which occlusion and discharge of a lithium ion are possible, negative electrode active material in which occlusion and discharge of a lithium ion are possible, and a nonaqueous electrolyte,
An initial cobalt compound for carrying out pyrolysis generation of the cobalt compound used as a source of cobalt is received at cobalt volume, A zirconium is a coprecipitation process made to coprecipitate so that less than 1.0 mol % and magnesium may be added at more than 0.01 mol % and less than 3.0 mol % and aluminum may be added less than 3.0 mol % at more than 0.01 mol % at more than 0.01 mol %,

A mixing process which mixes the 1st ingredient that consists of a cobalt compound in which said zirconium, magnesium, and aluminum coprecipitated, and the 2nd ingredient that consists of a lithium compound used as a lithium source, and is used as a mixture,
A manufacturing method of a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with a baking process which calcinates said mixture.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[Field of the Invention]
[0001]
This invention relates to a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with the positive
active material in which the occlusion and discharge of a lithium ion are possible, the negative
electrode active material in which the occlusion and discharge of a lithium ion are possible,
and a nonaqueous electrolyte, and a manufacturing method for the same.
[Background of the Invention]
[0002]
In recent years as a cell used for a portable electron, communication equipment, etc., such as
a small video camera, a cellular phone, and a notebook computer, Use a lithium ion as
negative electrode active material, and occlusion, the alloy which can be emitted, or a carbon
material Cobalt acid lithium ($LiCoO_2$), the nonaqueous electrolyte secondary battery which

uses lithium containing transition metal oxides, such as nickel acid lithium ($LiNiO_2$) and

manganic acid lithium ($LiMn_2O_4$), as positive active material -- a small light weight -- and it

came to be put in practical use as a chargeable and dischargeable cell in high capacity.
[0003]
If it is in nickel acid lithium ($LiNiO_2$) among the lithium containing transition metal oxides used

for the positive active material of the nonaqueous electrolyte secondary battery mentioned
above, While it had the feature of being high capacity, it was inferior to safety, and since it had
the fault that excess voltage was large, it was inferior to cobalt acid lithium. If it was in
manganic acid lithium ($LiMn_2O_4$), while it had the feature that resources are abundant and that

it is cheap, since it was with low energy density and had the fault that manganese itself
dissolved at an elevated temperature, it was inferior to cobalt acid lithium. For this reason, in

the present, it is in use to use cobalt acid lithium ($LiCoO_2$) as a lithium containing transition metal oxide.

[0004]

By the way, since cobalt acid lithium ($LiCoO_2$) is put to the potential beyond 4V to lithium, if this is used for the positive active material of a nonaqueous electrolyte secondary battery, whenever it repeats a charging and discharging cycle, cobalt will come to be eluted from an anode. For this reason, the anode deteriorated and the problem that the capacitance characteristics after a charging and discharging cycle and a load characteristic fell was produced. Then, the lithium content cobalt multiple oxide expressed with general formula $LiCo_{1-x}M_xO_2$ by which the different species elements M, such as V, Cr, Fe, Mn, nickel, aluminum, Ti, and Zr, were added at the time of composition of cobalt acid lithium for example, It came to be proposed with the patent documents 1-7.

[0005]

In the lithium content cobalt multiple oxide expressed with general formula $LiCo_{1-x}M_xO_2$ proposed with these patent documents 1-7, Since elution of cobalt to the inside of an electrolysis solution is controlled compared with cobalt acid lithium ($LiCoO_2$), load performance and charge-and-discharge cycle performance come to improve.

[Patent documents 1] JP,4-319260,A

[Patent documents 2] JP,2000-123834,A

[Patent documents 3] JP,2001-319652,A

[Patent documents 4] JP,2002-198051,A

[Patent documents 5] JP,2001-273896,A

[Patent documents 6] JP,2001-068167,A

[Patent documents 7] JP,2004-047437,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0006]

However, in order not to contribute a different species element to a cell reaction (charge-and-discharge reaction) in the lithium content cobalt multiple oxide in which the different species element proposed with the patent documents 1-7 mentioned above was added, While the addition of these different species elements followed on increasing and cell capacity fell, the problem that charge and discharge efficiency also fell was produced. Since crystallinity would fall if a different species element is added, while thermal stability also fell, the problem that load performance also fell was also produced. The room for an improvement is plentifully left behind also about charge-and-discharge cycle performance.

[0007]

Then, it aims at providing the nonaqueous electrolyte secondary battery thermal stability, load performance, and whose charge-and-discharge cycle performance improved, without reducing cell capacity and charge and discharge efficiency in this invention.

[Means for Solving the Problem]

[0008]

In order to attain the above-mentioned purpose, a nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention, A zirconium is added by coprecipitation less than 1.0 mol % at more than 0.01 mol % to cobalt volume, and magnesium or/and aluminum receive cobalt volume. A cobalt compound as a source of cobalt added less than 3.0 mol % at more than 0.01 mol %, A general formula obtained by composition with a lithium compound as a lithium source is provided with a lithium content cobalt multiple oxide of a hexagonal system expressed with $LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, Mg, or/and aluminum) as positive active material.

[0009]

According to coprecipitation here at the time of composition of cobalt compounds, such as cobalt carbonate and cobalt hydroxide, a zirconium, Magnesium. Or/. Compared with a case where a zirconium, magnesium, or/and aluminum are added at the time of calcination of a lithium content cobalt multiple oxide, in a small quantity, homogeneously [when aluminum is added] on the surface of a lithium content cobalt multiple oxide And a zirconium and magnesium. Or/and, aluminum comes to be added. In this case, it became clear that a performance improvement effect is acquired, without being accompanied by capacity lowering at the time of composition of a cobalt compound, when a zirconium was added less than 1.0 mol % at more than 0.01 mol % to cobalt volume according to coprecipitation.

[0010]

moreover -- usually -- the time of mixed calcination of a source of cobalt, and a lithium source -- magnesium or/and aluminum -- 3.00-mol % -- charging capacity produces a phase transition near 125 mAh/g, and performances of a lithium content cobalt multiple oxide added, such as safe performance and charge-and-discharge cycle performance, do not improve. However, in addition to addition of a zirconium, charging capacity does not produce a phase transition near 125 mAh/g, and thermal stability (safe performance) and charge-and-discharge cycle performance of a lithium content cobalt multiple oxide which carried out coprecipitation addition of magnesium or/and the aluminum simultaneously improve.

[0011]

If this carries out coprecipitation addition of magnesium or/and the aluminum simultaneously in addition to addition of a zirconium, Elution depressor effect of cobalt by addition of a zirconium, and depressor effect of a phase transition by addition of magnesium or/and aluminum and an effect which crystal growth promotes are compatible, and it thinks because it became improvable [the remarkable characteristic] according to these synergistic effects.

[0012]

And in order to obtain the above positive active material. An initial cobalt compound for carrying out pyrolysis generation of the cobalt compound used as a source of cobalt is received at cobalt volume, A coprecipitation process made to coprecipitate so that a zirconium may be added at more than 0.01 mol % and less than 1.0 mol %, magnesium, or/and aluminum may be added less than 3.0 mol % at more than 0.01 mol %, What is necessary is just to have a mixing process which mixes the 1st ingredient that consists of a cobalt compound in which a zirconium, and magnesium or/and aluminum coprecipitated, and the 2nd ingredient that consists of a lithium compound used as a lithium source, and is used as a mixture, and a baking process which calcinates this mixture.

[0013]

In this invention, while excelling in thermal stability and showing high safety, a charge-discharge cycle characteristic improves, and in order to provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which controlled degradation at the time of charge preservation, the feature is in a point using specific positive active material. Therefore, a material more publicly known than before can be used about a negative pole material, a separator material, nonaqueous electrolyte material, and binder material.

[Effect of the Invention]

[0014]

In this invention, at the time of composition of the cobalt compound (for example, cobalt carbonate, cobalt hydroxide) as a source of cobalt, according to coprecipitation. A zirconium is added less than 1.0 mol % at more than 0.01 mol % to cobalt volume, and magnesium or/and aluminum receive cobalt volume. The cobalt compound as a source of cobalt added less than 3.0 mol % at more than 0.01 mol %, He is trying for the general formula obtained by composition with the lithium compound as a lithium source to use the lithium content cobalt multiple oxide of the hexagonal system expressed with $LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, Mg, or/and aluminum) as positive active material. Thereby, it becomes possible by addition of a small quantity of a zirconium to obtain the nonaqueous electrolyte secondary battery thermal stability, load performance, and whose charge-and-discharge cycle performance improved, without reducing cell capacity and charge and discharge efficiency.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0015]

Subsequently, although an embodiment of the invention is described in detail based on. drawing 1 and drawing 2, in the range which is not limited to this embodiment at all and does not change the purpose of this invention, it changes suitably and this invention can be carried out. Drawing 1 is a figure showing the charging curve of an anode. drawing 2 shows typically the state where the important section of the nonaqueous electrolyte battery of this invention

was fractured to the lengthwise direction -- it is a fracture perspective view in part.

[0016]

1. Production of anode

(1) Production of the cobalt multiple oxide in which Zr and Mg were added

First, sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) after adding the zirconium sulfate ($Zr(SO_4)_2$) and magnesium sulfate ($MgSO_4$) of the specified quantity in a cobalt sulfate ($CoSO_4$) solution. A zirconium (Zr) and magnesium (Mg) were made to coprecipitate by adding at the time of cobalt carbonate ($CoCO_3$) composition. Then, the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) in which the zirconium and magnesium as a starting material of the source of cobalt were added by the thermal decomposition reaction in these was obtained.

[0017]

Subsequently, after preparing lithium carbonate (Li_2CO_3) as a starting material of a lithium source, weighing was carried out so that the mole ratio of lithium and cobalt might be set to 1:1. Subsequently, after mixing these with a mortar, the obtained mixture was calcinated at 850 ** in the air for 20 hours, and a zirconium and magnesium compounded the baking body of the lithium content cobalt multiple oxide ($LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, Mg)) added by the surface.

Then, the compound baking body was ground until mean particle diameter was set to 10 micrometers, and it was considered as positive active material.

[0018]

The addition of a zirconium (Zr) to cobalt volume here at 0.50-mol%. So that positive active material compounded so that the addition of magnesium (Mg) might be 0.01-mol% may be used as the positive active material a1 and the addition of magnesium (Mg) may be 0.50-mol%. So that compounded positive active material may be used as the positive active material a2 and the addition of magnesium (Mg) may be 1.00-mol%. Compounded positive active material was used as the positive active material a3, positive active material compounded so that the addition of magnesium (Mg) might be 2.00-mol% was used as the positive active material a4, and positive active material compounded so that the addition of magnesium (Mg) might be 3.00-mol% was used as the positive active material a5.

[0019]

The addition of the zirconium (Zr) made positive active material compounded at 0.50-mol% so that the addition of magnesium (Mg) might be 4.00-mol% the cathode active material volume a6, and magnesium (Mg) used as the positive active material x1 positive active material compounded by additive-free. The addition of a zirconium (Zr) is the value produced by ICP (Inductivery Coupled Plasma; plasma emission spectrometry) analyzing, and the addition of magnesium (Mg) is the value produced by analyzing with an atomic absorption method.

[0020]

(2) Production of the cobalt multiple oxide in which Zr and aluminum were added

First, sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) after adding the zirconium sulfate ($Zr(SO_4)_2$) and aluminum sulfate ($aluminum_2(SO_4)_3$) of the specified quantity in a cobalt sulfate ($CoSO_4$) solution. A zirconium (Zr) and aluminum (aluminum) were made to coprecipitate by adding at the time of cobalt carbonate ($CoCO_3$) composition. Then, the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) in which the zirconium and aluminum as a starting material of the source of cobalt were added by the thermal decomposition reaction in these was obtained.

[0021]

Subsequently, after preparing lithium carbonate (Li_2CO_3) as a starting material of a lithium source, weighing was carried out so that the mole ratio of lithium and cobalt might be set to 1:1. Subsequently, after mixing these with a mortar, the obtained mixture was calcinated at 850 ** in the air for 20 hours, and a zirconium and aluminum compounded the baking body of the lithium content cobalt multiple oxide ($LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, aluminum)) added by the surface. Then, the compound baking body was ground until mean particle diameter was set to 10 micrometers, and it was considered as positive active material.

[0022]

The addition of a zirconium (Zr) to cobalt volume here at 0.50-mol%. So that positive active material compounded so that the addition of aluminum (aluminum) might be 0.01-mol% may be used as the positive active material b1 and the addition of aluminum (aluminum) may be 0.50-mol%. So that compounded positive active material may be used as the positive active material b2 and the addition of aluminum (aluminum) may be 1.00-mol%. Compounded positive active material was used as the positive active material b3, positive active material compounded so that the addition of aluminum (aluminum) might be 2.00-mol% was used as the positive active material b4, and positive active material compounded so that the addition of aluminum (aluminum) might be 3.00-mol% was used as the positive active material b5. The addition of the zirconium (Zr) made positive active material compounded at 0.50-mol% so that the addition of aluminum (aluminum) might be 4.00-mol% the cathode active material volume b6. The addition of a zirconium (Zr) and aluminum (aluminum) is the value produced by ICP (Inductivery Coupled Plasma; plasma emission spectrometry) analyzing.

[0023]

(3) Production of the cobalt multiple oxide in which Zr, and Mg and aluminum were added

First, in a cobalt sulfate ($CoSO_4$) solution the zirconium sulfate ($Zr(SO_4)_2$), magnesium sulfate ($MgSO_4$), and aluminum sulfate ($aluminum_2(SO_4)_3$) of the specified quantity. After adding, a zirconium (Zr), and magnesium (Mg) and aluminum (aluminum) were made to coprecipitate by adding sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) at the time of cobalt carbonate ($CoCO_3$) composition.

Then, the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) in which the zirconium, magnesium, and aluminum as a starting material of the source of cobalt were added by the thermal decomposition reaction in these was obtained.

[0024]

Subsequently, after preparing lithium carbonate (Li_2CO_3) as a starting material of a lithium source, weighing was carried out so that the mole ratio of lithium and cobalt might be set to 1:1. Subsequently, after mixing these with a mortar, the obtained mixture is calcinated at 850 ** in the air for 20 hours, A zirconium, magnesium, and aluminum compounded the baking body of the lithium content cobalt multiple oxide ($LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, Mg, aluminum)) added by the surface. Then, the compound baking body was ground until mean particle diameter was set to 10 micrometers, and it was considered as positive active material.

[0025]

Here, to cobalt volume, the addition of a zirconium (Zr) is 0.50-mol%, and the addition of magnesium (Mg) used as the positive active material c1 positive active material compounded so that the addition of aluminum (aluminum) might be 0.01-mol% at 1.00-mol%. The addition of a zirconium and magnesium is the same as that of above-mentioned c1, So that positive active material compounded so that the addition of aluminum (aluminum) might be 0.50-mol% may be used as the positive active material c2 and the addition of aluminum (aluminum) may be 1.00-mol%. Compounded positive active material was used as the positive active material c3, positive active material compounded so that the addition of aluminum (aluminum) might be 2.00-mol% was used as the positive active material c4, and positive active material compounded so that the addition of aluminum (aluminum) might be 3.00-mol% was used as the positive active material c5. The addition of a zirconium and magnesium was the same as that of above-mentioned c1, and made positive active material compounded so that the addition of aluminum (aluminum) might be 4.00-mol% the cathode active material volume c6.

[0026]

To cobalt volume, the addition of a zirconium (Zr) is 0.50-mol%, and the addition of aluminum (aluminum) used as the positive active material d1 positive active material compounded so that the addition of magnesium (Mg) might be 0.01-mol% at 1.00-mol%. The addition of a zirconium and aluminum is the same as that of above-mentioned d1, So that positive active material compounded so that the addition of magnesium (Mg) might be 0.50-mol% may be used as the positive active material d2 and the addition of magnesium (Mg) may be 2.00-mol%. Compounded positive active material was used as the positive active material d4, and positive active material compounded so that the addition of magnesium (Mg) might be 3.00-mol% was used as the positive active material d5. The addition of a zirconium and aluminum was the same as that of above-mentioned d1, and made positive active material compounded so that

the addition of magnesium (Mg) might be 4.00-mol% the cathode active material volume d6. The addition of a zirconium (Zr) and aluminum (aluminum) is the value produced by ICP (Inductivery Coupled Plasma; plasma emission spectrometry) analyzing, and the addition of magnesium (Mg) is the value produced by analyzing with an atomic absorption method.

[0027]

Subsequently, each of such positive active material using each positive active material a1-a6 produced as mentioned above, x1, b1-b6, c1-c6, and d1-d6 by 85 mass parts. By ten mass parts, the carbon powder end as a conducting agent was mixed so that the polyvinylidene fluoride (PVdF) powder as a binder might serve as five mass parts, and it produced positive electrode mixture. Subsequently, the obtained positive electrode mixture is mixed with N-methyl pyrrolidone (NMP). After considering it as an anode slurry, this anode slurry was applied to 20-micrometer-thick both sides of a positive pole collector (aluminium foil or aluminum alloy foil) with the doctor blade method, and the active material layer was formed in both sides of a positive pole collector. After drying this, it rolled until it became predetermined thickness (for example, 170 micrometers) using the compression roll, and it cut to the prescribed dimension (at 55 mm, the length of width is 500 mm), and the anode 11 was produced, respectively.

[0028]

Subsequently, it is made above. 1 mol/l. of $LiPF_6$ is dissolved in the constant volume mixed solvent which makes a lithium metal counter each produced anode 11, and consists these of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC). It was immersed into the prepared organic electrolysis liquid, the potential action at the time of charging at the current rate of 300 mA was plotted, and it asked for the charging curve. Then, in the anode 11 using the positive active material x1, as shown in drawing 1 (a), the point of inflection H resulting from a phase transition was observed in the charging curve near 125 mAh/g. On the other hand, in the anode 11 using the positive active material a1-a6, b1-b6, c1 - c6 ****, as shown in drawing 1 (b), the point of inflection which originates in a phase transition at the charging curve near 125 mAh/g was not accepted. Although drawing 1 (b) showed the charging curve of the anode 11 which used the positive active material a3, the almost same charging curve was obtained also in the anode 11 using the positive active material a1-a6 except the positive active material a3 and b1-b6, c1 - c6.

[0029]

2. Production of negative electrode

By 95 mass parts, after the end of natural graphite powder was mixed so that the polyvinylidene fluoride (PVdF) powder as a binder might serve as five mass parts, it mixed this with N-methyl pyrrolidone (NMP), and considered it as the negative-electrode slurry. Then, the obtained negative-electrode slurry was applied to 18-micrometer-thick both sides of a negative

pole collector (copper foil) with the doctor blade method, and the active material layer was formed in both sides of a negative pole collector. After drying this, it rolled until it became predetermined thickness (for example, 155 micrometers) using the compression roll, and it cut to the prescribed dimension (at 57 mm, the length of width is 550 mm), and the negative electrode 12 was produced.

[0030]

3. Production of nonaqueous electrolyte secondary battery

Subsequently, after making the separator 13 which consists of fine porous membrane made from polyethylene among these intervene using the anode 11 and the negative electrode 12 which were produced as mentioned above and piling up, this was spirally wound by the winder and the spiral electrode group was produced. Then, as shown in drawing 2, after having arranged the electric insulating plates 14 and 14 to the upper and lower sides of a spiral electrode group, respectively, it inserted from the opening into the cylindrical shape armor can 15 of the shape of a cylinder like object with base which serves as the iron negative pole terminals which performed the nickel plate for these spiral electrode groups to the surface, respectively. Subsequently, the negative electrode lead 12a which extends from the negative electrode 12 of a spiral electrode group was welded to the inner bottom of the armor can 15. On the other hand, the positive electrode lead 11a which extends from the anode 11 of a spiral electrode group was welded to the undersurface of the lid 16b of the obturation object 16.

[0031]

Then, the organic electrolysis liquid which dissolved 1 mol/l. of $LiPF_6$ in the constant volume mixed solvent which consists of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) in the armor can 15, and was prepared was poured in. Subsequently, while laying the cylindrical gasket 17 in the opening of the armor can 15 by the product made from polypropylene (PP), the obturation object 16 was laid in the inside of this gasket 17. Then, obturate by closing the upper bed part of the opening of the armor can 15 to an inner direction, and a diameter at 18 mm. In height (length), design capacity produced the nonaqueous electrolyte battery 10 (A1-A6, B1 - B6, C1-C6, D1-D6 (however, D3 removes), and X1) of 1600mAh at 65 mm, respectively.

[0032]

Here the positive active material a1. The used nonaqueous electrolyte battery. Consider it as the cell A1 and the positive active material a2. The used nonaqueous electrolyte battery was used as the cell A2, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material a3 was made into cell A3, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material a4 was made into cell A4, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material a5 was made into cell A5, and the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material a6 was used as the cell A6. The positive active material b1. The used nonaqueous

electrolyte battery. Consider it as the cell B1 and the positive active material b2. The used nonaqueous electrolyte battery was made into cell B-2, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material b3 was used as the cell B3, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material b4 was made into cell B4, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material b5 was made into cell B5, and the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material b6 was made into cell B6.

[0033]

The positive active material c1. The used nonaqueous electrolyte battery. Consider it as the cell C1 and the positive active material c2. The used nonaqueous electrolyte battery was used as the cell C2, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material c3 was used as the cell C3, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material c4 was used as the cell C4, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material c5 was used as the cell C5, and the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material c6 was used as the cell C6. The positive active material d1. The used nonaqueous electrolyte battery was used as the cell D1, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material d2 was used as the cell D2, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material d4 was used as the cell D4, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material d5 was used as the cell D5, and the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material d6 was used as the cell D6. The nonaqueous electrolyte battery using the positive active material x1 was used as the cell X1.

[0034]

The obturation object 16 is provided with the anode cap 16a used as a positive pole terminal, and the lid 16b which closes the opening of the armor can 15. And the conductive elastic deformation board 18 which will deform if the gas pressure inside a cell goes up and it reaches at a predetermined setting pressure (for example, 14MPa) in the obturation object 16 which consists of these anode caps 16a and lids 16b, A rise of temperature allocates the PTC (Positive Temperature Coefficient) element 19 for which resistance increases. If an over-current flows into a cell and an unusual exothermic phenomenon is produced by this, resistance will increase and PTC element 19 will decrease an over-current. And if the gas pressure inside a cell goes up and it becomes more than a predetermined setting pressure (for example, 14MPa), the conductive elastic deformation board 18 will deform, contact with the conductive elastic deformation board 18 and the lid 16b is intercepted, and an over-current or a short-circuit current comes to be intercepted.

[0035]

4. Measurement of battery characteristic

(1) Thermometric analysis of a charge anode (measurement of DSC exothermic starting temperature)

Subsequently, using each of these cells A1-A6, B1 - B6, C1-C6, D1-D6 (however, D3 removes), and X1, it was 25 ** temperature environment, it was 100-mA charging current, and constant current charge was carried out until cell voltage was set to 4.2V. Then, each of these cells were disassembled all over the dry box, the anode was taken out, vacuum drying was washed and carried out by dimethyl carbonate, and the specimen was obtained. After adding 1 mg of ethylene carbonate to 4 mg of these specimens, it obturated in the cell made from aluminum under argon atmosphere. Subsequently, these cells are put into a differential scanning calorimeter (DSC), the heating rate carried out temperature up by 5 ** / min, and when the temperature (DSC exothermic starting temperature) to which each test piece starts self-generation of heat was measured, a result as shown in the following table 1 was brought.
[0036]
(2) Initial capacity
It is 25 ** temperature environment using each of these cells A1-A6, B1 - B6, C1-C6, D1-D6 (however, D3 removes), and X1, It was 1600 mA (numerical value as which 1 It:It is expressed in rated capacity (mAh) / 1h (time)) charging current, and constant potential charge was carried out after carrying out constant current charge until cell voltage was set to 4.2V until end current was set to 30 mA with the constant voltage whose cell voltage is 4.2V. Then, when the charge and discharge of making it discharge until cell voltage is set to 2.75V by 1600 mA (1It) discharge current were performed only once and the service capacity (initial capacity) of 1 cycle eye was calculated from the charging time value, a result as shown in the following table 1 was brought.
[0037]
(3) Load performance
Similarly it is 25 ** temperature environment using each of these cells A1-A6, B1 - B6, C1-C6, D1-D6 (however, D3 removes), and X1, Constant potential charge was carried out after carrying out constant current charge by 1600 mA (1It) charging current until cell voltage was set to 4.2V until end current was set to 30 mA with the constant voltage whose cell voltage is 4.2V. Then, it was made to discharge until cell voltage was set to 2.75V by 1600 mA (1It) discharge current, and this was made into the charge and discharge of 1 cycle eye. Then, constant potential charge was carried out after carrying out constant current charge by 1600 mA (1It) charging current until cell voltage was set to 4.2V until end current was set to 30 mA with the constant voltage whose cell voltage is 4.2V. Then, it was made to discharge until cell voltage was set to 2.75V by 4800 mA (3It) discharge current, and this was made into the charge and discharge of a two-cycle eye. Subsequently, when asked for the ratio (%) of the service capacity of the two-cycle eye to the service capacity of 1 cycle eye as load performance (%), a result as shown in the following table 1 was brought.
[0038]

(4) 25 ** charging and discharging cycle capacity maintenance rate

It is 25 ** temperature environment using each of these cells A1-A6, B1 - B6, C1-C6, D1-D6 (however, D3 removes), and X1, Constant potential charge was carried out after carrying out constant current charge by 1600 mA (1lt) charging current until cell voltage was set to 4.2V until end current was set to 30 mA with the constant voltage whose cell voltage is 4.2V. Then, it was made to discharge until cell voltage was set to 2.75V by 1600 mA (1lt) discharge current, and this was made into the charge and discharge of 1 cycle eye. Subsequently, when asked for the ratio (%) of the service capacity of a 300 cycle eye [as opposed to the service capacity of 300 cycle repetition ****** and 1 cycle eye for such charge and discharge] as a charging and discharging cycle capacity maintenance rate (%) in 25 **, a result as shown in the following table 1 was brought.

[0039]

(5) 60 ** charging and discharging cycle capacity maintenance rate

It is 60 ** temperature environment using each of these cells A1-A6, B1 - B6, C1-C6, D1-D6 (however, D3 removes), and X1, Constant potential charge was carried out after carrying out constant current charge by 1600 mA (1lt) charging current until cell voltage was set to 4.2V until end current was set to 30 mA with the constant voltage whose cell voltage is 4.2V. Then, it was made to discharge until cell voltage was set to 2.75V by 1600 mA (1lt) discharge current, and this was made into the charge and discharge of 1 cycle eye. Subsequently, when asked for the ratio (%) of the service capacity of a 300 cycle eye [as opposed to the service capacity of 300 cycle repetition ****** and 1 cycle eye for such charge and discharge] as a charging and discharging cycle capacity maintenance rate (%) in 60 **, a result as shown in the following table 1 was brought.

[0040]

(6) Charge internal short circuit examination

It is 1600 mA (1lt) charging current, using respectively each of these cells A1-A6, B1 - B6, C1-C6, D1-D6 (however, D3 removes), and X1 every ten pieces, Constant potential charge was carried out after carrying out constant current charge until cell voltage was set to 4.4V until end current was set to 30 mA with the constant voltage whose cell voltage is 4.4V. Then, when iron nails 3 mm in diameter were made to penetrate near the center of each cell and a cell burned, the charge internal short circuit examination judge that is unusual was done, and when asked for the number which abnormalities generated, a result as shown in the following table 1 was brought. On the usual cell service condition, charge voltages are 4.1-4.2V, and are not set in such the state.

[0041]

(7) Existence of a phase transition

The case where made into those with a phase transition the case where the point of inflection

where charging capacity originates in a phase transition at the charge-and-discharge curve near 125 mAh/g was seen when the charge and discharge of each cells A1-A6, B1 - B6, C1-C6, D1-D6 (however, D3 removes), and X1 are carried out, and the point of inflection is not seen. As a result of doing the examination judged as having no phase transition, a result as shown in the following table 1 was brought.

[Table 1]

| 電池種類 | 正極活物質の内訳 | | | DSC発熱開始温度 (℃) | 初期容量 (mAh) | 負荷性能 (%) | 25℃充放電サイクル容量維持率 (%) | 60℃充放電サイクル容量維持率 (%) | 内部短絡異常発生数 (個) | 相転移の有無 |
	Zrの添加量 (mol%)	Mgの添加量 (mol%)	Alの添加量 (mol%)							
X1	0.50	なし	なし	174	1635	94	92	77	10	有り
A1	0.50	0.01	なし	179	1638	94	95	80	9	なし
A2	0.50	0.50	なし	181	1639	95	95	81	8	なし
A3	0.50	1.00	なし	185	1634	95	96	81	8	なし
A4	0.50	2.00	なし	185	1632	95	96	82	8	なし
A5	0.50	3.00	なし	186	1635	94	96	81	7	なし
A6	0.50	4.00	なし	185	1605	91	96	80	6	なし
B1	0.50	なし	0.01	183	1635	97	93	81	6	なし
B2	0.50	なし	0.50	187	1633	97	93	84	6	なし
B3	0.50	なし	1.00	188	1634	97	92	84	5	なし
B4	0.50	なし	2.00	188	1633	97	93	83	6	なし
B5	0.50	なし	3.00	189	1631	97	93	82	5	なし
B6	0.50	なし	4.00	190	1602	97	93	81	5	なし
C1	0.50	1.00	0.01	191	1639	94	97	83	0	なし
C2	0.50	1.00	0.50	191	1635	94	97	84	0	なし
C3	0.50	1.00	1.00	193	1637	95	96	84	0	なし
C4	0.50	1.00	2.00	194	1632	95	97	84	0	なし
C5	0.50	1.00	3.00	193	1630	95	97	84	0	なし
C6	0.50	1.00	4.00	194	1611	95	96	84	0	なし
D1	0.50	0.01	1.00	191	1636	95	96	83	0	なし
D2	0.50	0.50	1.00	192	1638	95	97	84	0	なし
C3	0.50	1.00	1.00	193	1637	95	96	84	0	なし
D4	0.50	2.00	1.00	193	1640	94	96	84	0	なし
D5	0.50	3.00	1.00	194	1635	94	96	83	0	なし
D6	0.50	4.00	1.00	194	1618	94	96	83	0	なし

[0042]

When the addition of magnesium (Mg) becomes more than 0.01mol% to cobalt volume so that clearly from the result of the above-mentioned table 1, it turns out that DSC exothermic starting temperature (**) rises and the capacity maintenance rate (%) after the 300 cycles in 25 ** and 60 ** is improving notably. If the addition of magnesium (Mg) becomes more than 0.01mol% to cobalt volume, since the phase transition was controlled for charging capacity near 125 mAh/g and the crystal structure was stabilized as shown in drawing 1 (b), this can be guessed. Then, when charging capacity performed X diffraction evaluation near 125 mAh/g, it has checked carrying out the phase transition of the positive active material x1 used for the cell X1 from a hexagonal system to a hexagonal system through a monoclinic system.

[0043]

However, in the positive active material a1-a6 used for the cells A1-A6, as shown in drawing 1 (b), there is no phase transition and it became clear that it continues being a hexagonal system. If the addition of magnesium (Mg) becomes more than 4.00mol% to cobalt volume, while initial capacity will fall, a load characteristic also comes to fall. From these things, it can be said that it is preferred to regulate to less than 3.00mol% at more than 0.01mol% to cobalt volume as for the addition of magnesium (Mg).

[0044]

Similarly, when the addition of aluminum becomes more than 0.01mol%, it turns out that DSC exothermic starting temperature (**) rises and internal short circuit test performance improves. It turns out that the capacity maintenance rate (%) after the 300 cycles in 60 ** is improving notably. If the addition of aluminum (aluminum) becomes more than 0.01mol% to cobalt volume, since the phase transition was controlled for charging capacity near 125 mAh/g and the crystal structure was stabilized as shown in drawing 1 (b), this can be guessed. When X diffraction evaluation near the said charging capacity was actually performed, there was no phase transition and it continues being a hexagonal system. If addition beyond 4.00mol% is performed, the initial capacity of a cell will fall. Therefore, it is thought that a suitable addition is 0.01% - 3.0-mol%.

[0045]

Only Zr (0.5-mol%) and Mg (1-mol%) are added so that clearly from the result of the above-mentioned table 1, It turns out that there is much DSC exothermic starting temperature (**) of aluminum (aluminum) at 185 ** in cell A3 using the additive-free positive active material a3 as the number of charge internal short circuit abnormal occurrences with eight pieces. Since DSC exothermic starting temperature (**) became low and the thermal stability of the anode fell when aluminum (aluminum) was not added by positive active material, this is considered that

the number of charge internal short circuit abnormal occurrences increased.

[0046]

On the other hand, in the cells C1-C6 using the positive active material c1-c6 in which both Mg (1-mol%) and aluminum (0.01-4-mol%) were added by Zr (0.5-mol%), it turns out that zero piece and abnormalities have not occurred in the number of charge internal short circuit abnormal occurrences. this receives cobalt volume -- Zr (0.5-mol%) and Mg (1-mol%) -- aluminum (aluminum) -- more than 0.01mol% -- when added, DSC exothermic starting temperature (**) rose at not less than 191 **, and the thermal stability of the anode improved -- it is considered a sake. However, if aluminum (aluminum) uses the positive active material c6 added only 4.00-mol% to cobalt volume like the cell C6, initial capacity will fall. For this reason, it can be said that it is preferred to be more than 0.01mol% and to regulate to less than 3.00mol% to cobalt volume as for the addition of aluminum (aluminum).

[0047]

Only Zr (0.5-mol%) and aluminum (1-mol%) are added so that clearly from the result of the above-mentioned table 1, In the cell [magnesium / (Mg)] B3 using the additive-free positive active material b3, DSC exothermic starting temperature (**) is as low as 188 **, and it turns out [the number of charge internal short circuit abnormal occurrences with five pieces, and] many. Since DSC exothermic starting temperature (**) became low and the thermal stability of the anode fell when magnesium (Mg) was not added by positive active material, this is considered that the number of charge internal short circuit abnormal occurrences increased.

[0048]

On the other hand, in the cells D1-D6 using the positive active material d1-d6 in which both aluminum (1-mol%) and Mg (0.01-4-mol%) were added by Zr (0.5-mol%), While zero piece and abnormalities have not occurred in the number of charge internal short circuit abnormal occurrences, it turns out that the capacity maintenance rate (charging and discharging cycle capacity maintenance rate) after 300 cycles is improving. This to cobalt volume with Zr (0.5-mol%) and aluminum (1-mol%). magnesium (Mg) -- more than 0.01mol% -- in the cells D1-D6 using the added positive active material d1-d6, DSC exothermic starting temperature (**) rose at not less than 191 **, and the thermal stability of the anode improved -- it is considered a sake. However, if magnesium (Mg) uses the positive active material d6 added only 4.00-mol% to cobalt volume like the cell D6, initial capacity will fall. For this reason, it can be said that it is preferred to be more than 0.01mol% and to regulate to less than 3.00mol% to cobalt volume as for the addition of magnesium (Mg).

[0049]

5. Addition of zirconium (Zr)

Subsequently, the addition of the zirconium (Zr) was examined. Then, the addition of magnesium (Mg) to cobalt volume at 1.00-mol%. Positive active material compounded so that

the addition of a zirconium (Zr) might be 0.01-mol% was used as the positive active material a7, and positive active material compounded so that the addition of a zirconium (Zr) might be 1.00-mol% was used as the positive active material a8. The addition of magnesium (Mg) made positive active material compounded at 1.00-mol% so that the addition of a zirconium (Zr) might be 2.00-mol% the cathode active material volume a9, and the zirconium (Zr) made positive active material compounded by additive-free positive-active-material x2.

[0050]

The addition of aluminum (aluminum) to cobalt volume at 1.00-mol%. Positive active material compounded so that the addition of a zirconium (Zr) might be 0.01-mol% was used as the positive active material b7, and positive active material compounded so that the addition of a zirconium (Zr) might be 1.00-mol% was used as the positive active material b8. The addition of aluminum (aluminum) made positive active material compounded at 1.00-mol% so that the addition of a zirconium (Zr) might be 2.00-mol% the cathode active material volume b9, and the zirconium (Zr) used as the positive active material y positive active material compounded by additive-free.

[0051]

Both the additions of magnesium (Mg) and aluminum (aluminum) used as the positive active material c7 positive active material compounded so that the addition of a zirconium (Zr) might be 0.01-mol% at 1.00-mol% to cobalt volume. The addition of magnesium and aluminum is the same as that of above-mentioned c7, Use as the positive active material c8 positive active material compounded so that the addition of a zirconium (Zr) might be 1.00-mol%, and as [the addition of a zirconium (Zr)] as 2.00-mol%. Compounded positive active material was made into the cathode active material volume c9, the addition of aluminum and magnesium was the same as that of above-mentioned c1, and the zirconium (Zr) used as the positive active material z the cathode active material compounded by additive-free.

Like **** the addition of a zirconium (Zr) and aluminum (aluminum) by ICP (Inductivery Coupled Plasma; plasma emission spectrometry). It is the value produced by analyzing and the addition of magnesium (Mg) is the value produced by analyzing with an atomic absorption method.

[0052]

Subsequently, using each of such positive active material a7-a9, x2, b7-b9, y, c7-c9, and z, the anode 11 is produced like ****, this anode 11 is used, and design capacity is the nonaqueous electrolyte battery 10 (C7-C9 A7 - A9, B7-B9) of 1600mAh like ****. And X2, Y, and Z were produced, respectively. The nonaqueous electrolyte battery using the positive active material a7 was used as the cell A7 here, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material a8 was used as the cell A8, and the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material a9 was made into cell A9. The nonaqueous electrolyte battery using the

positive active material b7 was used as the cell B7, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material b8 was used as the cell B8, and the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material b9 was used as the cell B9. The nonaqueous electrolyte battery using the positive active material c7 was used as the cell C7, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material c8 was used as the cell C8, and the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material c9 was used as the cell C9. The nonaqueous electrolyte battery using positive-active-material x2 was used as the cell X2, the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material y was used as the cell Y, and the nonaqueous electrolyte battery using the positive active material z was used as the cell Z.

[0053]

Using each of these cells A7 - A9, B7-B9, C7-C9 and X2, Y, and Z, do a battery characteristic examination by the same method as ****, and Subsequently, DSC exothermic starting temperature (**), When asked for the existence of initial capacity (mAh), load (%) and performance, 25 ** charging and discharging cycle (%) and a capacity maintenance rate, 60 ** charging and discharging cycle (%) and a capacity maintenance rate, the number of internal short circuit abnormal occurrences (piece), and the phase transition, respectively, the result as shown in the following table 2 was obtained. The result of cell A3 mentioned above, B3, and C3 is also collectively shown in the following table 2.

[Table 2]

電池 種類	正極活物質の内訳			DSC 発熱開始温度 (℃)	初期容量 (mAh)	負荷性能 (%)	25℃充放電サイクル容量維持率 (%)	60℃充放電サイクル容量維持率 (%)	内部短絡異常発生数 (個)	相転移の有無
	Zrの添加量 (mol%)	Mgの添加量 (mol%)	Alの添加量 (mol%)							
X2	な　し	1.00	な　し	187	1637	88	87	74	7	なし
A7	0.01	1.00	な　し	187	1635	94	95	81	8	なし
A3	0.50	1.00	な　し	185	1634	95	96	81	8	なし
A8	1.00	1.00	な　し	184	1635	95	96	81	8	なし
A9	2.00	1.00	な　し	181	1602	95	96	83	9	なし
Y	な　し	な　し	1.00	188	1635	89	87	75	5	なし
B7	0.01	な　し	1.00	188	1635	97	93	83	5	なし
B3	0.50	な　し	1.00	188	1634	97	92	84	5	なし
B8	1.00	な　し	1.00	188	1633	97	93	84	5	なし
B9	2.00	な　し	1.00	183	1603	97	93	83	8	なし
Z	な　し	1.00	1.00	192	1635	88	90	75	8	なし
C7	0.01	1.00	1.00	193	1637	94	96	83	0	なし
C3	0.50	1.00	1.00	193	1637	95	96	84	0	なし
C8	1.00	1.00	1.00	192	1635	95	98	84	0	なし
C9	2.00	1.00	1.00	188	1610	95	96	84	4	なし

[0054]

In additive-free positive-active-material x2 and the cell X2 using y, and Y, it turns out that the capacity maintenance rate in 25 ** after 300 cycles and 60 ** is falling so that clearly from the result of the above-mentioned table 2. [zirconium / (Zr)] In the cell [zirconium / (Zr)] Z both magnesium, (Mg), and aluminum (aluminum) are added, and using the additive-free positive active material z, It turns out that the capacity maintenance rate in 25 ** after 300 cycles and 60 ** is falling with the number of charge internal short circuit abnormal occurrences with eight pieces while it is large. While its number of charge internal short circuit abnormal occurrences will increase since this has the low conductivity of the active material itself and the rise of the

battery temperature at the time of short-circuit current energization is large if the zirconium (Zr) is not added by positive active material, The electrode reaction at the time of charge and discharge becomes difficult to advance smoothly, and is considered that the capacity maintenance rate in 25 ** and 60 ** fell.

[0055]

receiving cobalt volume on the other hand -- a zirconium (Zr) -- more than 0.01mol% -- in cell A3, A7 - A9 (B3, B7-B9) using the positive active material a3, a7 - a9 which were added (b3, b7-b9). It turns out that the capacity maintenance rate (%) in 25 ** after **, load performance, and 300 cycles and 60 ** is improving. however -- the addition of a zirconium (Zr) receives cobalt volume -- 2.00-mol% -- in cell A9 (B9) using the added positive active material a9 (b9), while DSC exothermic starting temperature (**) falls and thermal stability falls, initial capacity also comes to fall. From these things, it can be said that it is preferred to regulate to less than 1.00mol% at more than 0.01mol% to cobalt volume as for the addition of a zirconium (Zr).

[0056]

In the cell C3 using the positive active material c3 in which both magnesium, (Mg), and aluminum (aluminum) were added, and the zirconium (Zr) was added, c7 - c8, C7 - C8. While zero piece and abnormalities have not occurred in ** and the number of charge internal short circuit abnormal occurrences, it turns out that the capacity maintenance rate in 25 ** after 300 cycles and 60 ** is improving. this receives cobalt volume -- a zirconium (Zr) -- more than 0.01mol% -- in the cell C3 using the positive active material c3, c7 - c8 which were added, C7 - C8, While the rise of the battery temperature at the time of short-circuit current energization was eased because the conductivity of an active material improves, an electrode reaction becomes smooth and it is thought that elution of cobalt was controlled. However, if a zirconium (Zr) uses the positive active material c9 added only 2.00-mol% to cobalt volume like the cell C9, initial capacity will fall. For this reason, it can be said that it is preferred to be more than 0.01mol% and to regulate to less than 1.00mol% to cobalt volume as for the addition of a zirconium (Zr).

[0057]

5. Coprecipitation addition of magnesium of cobalt multiple oxide in which Zr and Mg were added

In the example mentioned above, after making a zirconium (Zr) and magnesium (Mg) coprecipitate at the time of cobalt carbonate ($CoCO_3$) composition, this by a thermal decomposition reaction. Obtain a zirconium and the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) of magnesium addition, and lithium carbonate (Li_2CO_3) is added and calcinated to this. The example used as the baking body of a zirconium and cobalt acid lithium ($LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, Mg)) of magnesium addition was explained. Here, the coprecipitation addition effect of magnesium

was examined below.

[0058]

For this reason, after making a zirconium (Zr) coprecipitate at the time of cobalt carbonate $(CoCO_3)$ composition, the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) of zirconium addition was obtained for this by the thermal decomposition reaction. Thus, while preparing the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) of zirconium addition as a starting material of the source of cobalt, lithium carbonate (Li_2CO_3) was prepared as a starting material of a lithium source. Subsequently, after carrying out weighing and mixing these so that the mole ratio of lithium and cobalt may be set to 1:1, magnesium oxide (MgO) was further added as a magnesium source, and it mixed. Subsequently, the obtained mixture was calcinated at 850 ** in the air for 20 hours, and the baking body of a zirconium and cobalt acid lithium $(LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, Mg)) of magnesium addition was compounded.

[0059]

The addition (an addition is the value produced by ICP analyzing) of a zirconium (Zr) is 0.50-mol%, Positive active material compounded so that the addition (an addition is the value produced by analyzing with an atomic absorption method) of magnesium might be 0.01-mol% is used as the positive active material a10, and the addition of a zirconium (Zr) is 0.50-mol%, Positive active material compounded so that the addition of magnesium might be 3.00-mol% was used as the positive active material a11.

[0060]

Subsequently, after producing an anode like **** using each positive active material a10 and a11 which were produced as mentioned above, respectively, the nonaqueous electrolyte secondary battery A10 and A11 were produced like ****, respectively. The thing using the positive active material a10 was used as the cell A10, and the thing using the positive active material a11 was used as the cell A11. Using each of these cells A10 and A11, do a battery characteristic examination by the same method as ****, and DSC exothermic starting temperature (**), When asked for the existence of initial capacity (mAh), load (%) and performance, 25 ** charging and discharging cycle (%) and a capacity maintenance rate, 60 ** charging and discharging cycle (%) and a capacity maintenance rate, the number of internal short circuit abnormal occurrences (piece), and the phase transition, respectively, a result as shown in the following table 3 was brought. The result of the cell X1 mentioned above, A1, and A5 is also collectively shown in the following table 3.

[Table 3]

電池種類	正極活物質の内訳			DSC発熱開始温度 (℃)	初期容量 (mAh)	負荷性能 (%)	25℃充放電サイクル容量維持率 (%)	60℃充放電サイクル容量維持率 (%)	内部短絡異常発生数 (個)	相転移の有無
	Zrの添加量 (mol%)	Mgの添加量 (mol%)	Alの添加量 (mol%)							
X1	0.50	なし	なし	174	1635	94	92	77	10	有り
A1	0.50	0.01	なし	179	1638	94	95	80	9	なし
A5	0.50	3.00	なし	186	1635	94	96	81	7	なし
A10	0.50	0.01	なし	173	1634	93	92	77	10	有り
A11	0.50	3.00	なし	176	1635	88	93	77	10	有り

[0061]

clear from the result of the above-mentioned table 3 -- as -- magnesium (Mg) -- the time of calcination -- 0.01-mol% or 3.00-mol% -- in the added positive active material a10, the cell A10 using a11, and A11. Even if the addition of ** and magnesium made [many] it with 3.00-mol%, a phase transition was not lost and an effect remarkable in DSC exothermic starting temperature and a charging and discharging cycle capacity maintenance rate was not accepted as compared with the cell X1 using the positive active material x1 additive-free in magnesium. It became clear that the load performance is falling conversely in the cell A11 using the positive active material a11 which the addition of not only it but magnesium increased with 3.00-mol%. From this, it is thought that the characteristic improvement effect by addition of magnesium (Mg) is what is obtained when coprecipitation addition is carried out. It is thought that the magnesium in which this was added at the time of calcination is because it is hard to dissolve to cobalt acid lithium compared with the case where coprecipitation addition is carried out.

[0062]

6. Coprecipitation addition of aluminum of cobalt multiple oxide in which Zr and aluminum were added

The coprecipitation addition effect of aluminum of a cobalt multiple oxide ($LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, aluminum)) that Zr and aluminum were added as well as **** was examined. Then, after making a zirconium (Zr) coprecipitate at the time of cobalt carbonate ($CoCO_3$) composition, the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) of zirconium addition was obtained for this by the thermal

decomposition reaction. Thus, while preparing the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) of zirconium addition as a starting material of the source of cobalt, lithium carbonate (Li_2CO_3) was prepared as a starting material of a lithium source. Subsequently, after carrying out weighing and mixing these so that the mole ratio of lithium and cobalt may be set to 1:1, the aluminum oxide (aluminum$_2O_3$) was further added as an aluminum source, and it mixed. Subsequently, the obtained mixture was calcinated at 850 ** in the air for 20 hours, and the baking body of a zirconium and cobalt acid lithium ($LiCo_{1-X}M_XO_2$ (M=Zr, aluminum)) of aluminum addition was compounded.

[0063]

The addition (an addition is the value produced by ICP analyzing) of a zirconium (Zr) is 0.50-mol%, Positive active material compounded so that the addition (an addition is the value produced by ICP analyzing) of aluminum might be 0.01-mol% is used as the positive active material b10, and the addition of a zirconium (Zr) is 0.50-mol%, Positive active material compounded so that the addition of aluminum might be 3.00-mol% was used as the positive active material b11.

[0064]

Subsequently, after producing an anode like **** using each positive active material b10 and b11 which were produced as mentioned above, respectively, the nonaqueous electrolyte secondary battery B10 and B11 were produced like ****, respectively. The thing using the positive active material b10 was used as the cell B10, and the thing using the positive active material b11 was used as the cell B11. Using each of these cells B10 and B11, do a battery characteristic examination by the same method as ****, and DSC exothermic starting temperature (**), When asked for the existence of initial capacity (mAh), load (%) and performance, 25 ** charging and discharging cycle (%) and a capacity maintenance rate, 60 ** charging and discharging cycle (%) and a capacity maintenance rate, the number of internal short circuit abnormal occurrences (piece), and the phase transition, respectively, a result as shown in the following table 4 was brought. The result of the cell X1 mentioned above, B1, and B5 is also collectively shown in the following table 4.

[Table 4]

電池 種類	正極活物質の内訳			DSC発熱開始温度 (℃)	初期容量 (mAh)	負荷性能 (%)	25℃充放電サイクル容量維持率 (%)	60℃充放電サイクル容量維持率 (%)	内部短絡異常発生数 (個)	相転移の有無
	Zrの添加量 (mol%)	Mgの添加量 (mol%)	Alの添加量 (mol%)							
X1	0.50	なし	なし	174	1635	94	92	77	10	有り
B1	0.50	なし	0.01	183	1635	97	93	81	6	なし
B5	0.50	なし	3.00	189	1631	97	93	82	5	なし
B10	0.50	なし	0.01	173	1634	93	92	76	10	有り
B11	0.50	なし	3.00	176	1635	94	92	78	10	有り

[0065]

clear from the result of the above-mentioned table 4 -- as -- aluminum (aluminum) -- the time of calcination -- 0.01-mol% or 3.00-mol% -- in the added positive active material b10, the cell B10 using b11, and B11. Even if the addition of ** and aluminum made [many] it with 3.00-mol%, a phase transition was not lost and an improvement effect remarkable in DSC exothermic starting temperature and load performance was not accepted as compared with the cell X1 using the positive active material x1 additive-free in aluminum. By addition beyond 3.00mol%, since it is possible that initial capacity falls, it is thought that the improvement effect by addition of aluminum is what is obtained only when coprecipitation addition is carried out.

[0066]

7. Coprecipitation addition of cobalt multiple oxide in which Zr, and Mg and aluminum were added

(1) Coprecipitation addition of aluminum

The coprecipitation addition effect of aluminum of a cobalt multiple oxide ($LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Mg, Zr, aluminum)) that Zr, and Mg and aluminum were added as well as **** was examined. For this reason, after making a zirconium (Zr) and magnesium (Mg) coprecipitate at the time of cobalt carbonate ($CoCO_3$) composition, the zirconium and the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) of magnesium addition were obtained for this by the thermal decomposition reaction. Thus, while preparing the zirconium and the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) of magnesium addition as a starting material of the source of cobalt, lithium carbonate (Li_2CO_3) was prepared as a

starting material of a lithium source. Subsequently, after carrying out weighing and mixing these so that the mole ratio of lithium and cobalt may be set to 1:1, the aluminum oxide (aluminum$_2$O$_3$) was further added as an aluminum source, and it mixed. Subsequently, the obtained mixture was calcinated at 850 ** in the air for 20 hours, and the baking body of a zirconium, magnesium, and cobalt acid lithium (LiCo$_{1-x}$M$_x$O$_2$ (M=Mg, Zr, aluminum)) of aluminum addition was compounded.

[0067]

The addition (an addition is the value produced by ICP analyzing) of a zirconium (Zr) is made into 0.50-mol%, and it is a magnesium (Mg) addition (an addition with an atomic absorption method.). the value produced by analyzing -- it is -- positive active material compounded so that it might be considered as 1.00-mol% and the addition (an addition is the value produced by ICP analyzing) of aluminum (aluminum) might be 0.01-mol% was used as the positive active material c10. Positive active material compounded so that similarly the addition of a zirconium (Zr) might be made into 0.50-mol%, and the addition of magnesium (Mg) might be made into 1.00-mol% and the addition of aluminum (aluminum) might be 3.00-mol% was used as the positive active material c11.

[0068]

Subsequently, after producing an anode like **** using each positive active material c10 and c11 which were produced as mentioned above, respectively, the nonaqueous electrolyte secondary battery C10 and C11 were produced like ****, respectively. The thing using the positive active material c10 was used as the cell C10, and the thing using the positive active material c11 was used as the cell C11. When DSC exothermic starting temperature, initial capacity, and a 25 ** charging and discharging cycle capacity maintenance rate (%) were searched for by the same method as **** using each of these cells C10 and C11, respectively, a result as shown in the following table 5 was brought. The result of cell A3 mentioned above, C1, and C5 is also collectively shown in the following table 5.

[Table 5]

電池種類	正極活物質の内訳			DSC発熱開始温度(℃)	初期容量(mAh)	25℃充放電サイクル容量維持率(%)
	Zr添加量(mol%)	Mg添加量(mol%)	Al添加量(mol%)			
A3	0.50	1.00	0	185	1635	96
C1	0.50	1.00	0.01	191	1639	97
C5	0.50	1.00	3.00	193	1630	97
C10	0.50	1.00	0.01	184	1633	96
C11	0.50	1.00	3.00	186	1629	96

[0069]

clear from the result of the above-mentioned table 5 -- as -- aluminum (aluminum) -- the time of calcination -- 0.01-mol% or 3.00-mol% -- in the added positive active material c10, the cell C10 using c11, and C11. Even if the addition of ** and aluminum (aluminum) made [many] it with 3.00-mol%, an effect remarkable in the rise of DSC exothermic starting temperature was not accepted. From this, it is thought that the characteristic improvement effect by addition of aluminum (aluminum) is what is obtained when coprecipitation addition is carried out.

[0070]

(2) Coprecipitation addition of magnesium

Coprecipitation addition of magnesium of the cobalt multiple oxide ($LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Mg, Zr, aluminum)) in which Zr, and Mg and aluminum were added was also considered. Then, after making a zirconium (Zr) and aluminum (aluminum) coprecipitate at the time of cobalt carbonate ($CoCO_3$) composition, the zirconium and the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) of aluminum addition were obtained for this by the thermal decomposition reaction. Thus, while preparing the zirconium and the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) of aluminum addition as a starting material of the source of cobalt, lithium carbonate (Li_2CO_3) was prepared as a starting material of a lithium source. Subsequently, after carrying out weighing and mixing these so that the mole ratio of lithium and cobalt may be set to 1:1, magnesium oxide (MgO) was further added as a magnesium source, and it mixed. Subsequently, the obtained mixture was calcinated at 850 ** in the air for 20 hours, and the baking body of a zirconium, magnesium, and cobalt acid lithium

(LiCo$_{1-x}$M$_x$O$_2$ (M=Mg, Zr, aluminum)) of aluminum addition was compounded.

[0071]

The addition (an addition is the value produced by ICP analyzing) of a zirconium (Zr) is made into 0.50-mol%, and it is an addition (an addition by ICP.) of aluminum (aluminum). the value produced by analyzing -- it is -- positive active material compounded so that it might be considered as 1.00-mol% and the addition (an addition is the value produced by analyzing with an atomic absorption method) of magnesium (Mg) might be 0.01-mol% was used as the positive active material d10. Positive active material compounded so that similarly the addition of a zirconium (Zr) might be made into 0.50-mol%, and the addition of aluminum (aluminum) might be made into 1.00-mol% and the addition of magnesium (Mg) might be 3.00-mol% was used as the positive active material d11.

[0072]

Subsequently, after producing an anode like **** using each positive active material d10 and d11 which were produced as mentioned above, respectively, the nonaqueous electrolyte secondary battery D10 and D11 were produced like ****, respectively. The thing using the positive active material d10 was used as the cell D10, and the thing using the positive active material d11 was used as the cell D11. When DSC exothermic starting temperature, initial capacity, and a 25 ** charging and discharging cycle capacity maintenance rate (%) were searched for by the same method as **** using each of these cells D10 and D11, respectively, a result as shown in the following table 6 was brought. The result of the cell B3 mentioned above, D1, and D5 is also collectively shown in the following table 6.

[Table 6]

電池種類	正極活物質の内訳			DSC発熱開始温度(℃)	初期容量(mAh)	25℃充放電サイクル容量維持率(%)
	Zr添加量(mol%)	Mg添加量(mol%)	Al添加量(mol%)			
B3	0.50	0	1.00	188	1634	92
D1	0.50	0.01	1.00	191	1636	96
D5	0.50	3.00	1.00	194	1635	96
D10	0.50	0.01	1.00	188	1634	92
D11	0.50	3.00	1.00	189	1632	93

[0073]
clear from the result of the above-mentioned table 6 -- as -- magnesium (Mg) -- the time of calcination -- 0.01-mol% or 3.00-mol% -- in the added positive active material d10, the cell D10 using d11, and D11. Even if the addition of ** and magnesium (Mg) makes [many] it with 3.00-mol%, while an effect remarkable in the rise of DSC exothermic starting temperature is not accepted, it turns out that the capacity maintenance rate (charging and discharging cycle capacity maintenance rate) after 300 cycles does not improve, either. From this, it is thought that the characteristic improvement effect by addition of magnesium (Mg) is what is obtained when coprecipitation addition is carried out.

[0074]
(3) Coprecipitation addition of a zirconium
Coprecipitation addition of the zirconium of the cobalt multiple oxide ($LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Mg, Zr, aluminum)) in which Zr, and Mg and aluminum were added was also considered. Then, after making magnesium (Mg) and aluminum (aluminum) coprecipitate at the time of cobalt carbonate ($CoCO_3$) composition, magnesium and the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) of aluminum addition were obtained for this by the thermal decomposition reaction. Thus, while preparing magnesium and the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) of aluminum addition as a starting material of the source of cobalt, lithium carbonate (Li_2CO_3) was prepared as a starting material of a lithium source. Subsequently, after carrying out weighing and mixing these so that the mole ratio of lithium and cobalt may be set to 1:1, zirconium oxide (ZrO_2) was further added as a zirconium source, and it mixed. Subsequently, the obtained mixture was calcinated at 850 ** in the air for 20 hours, and the baking body of a zirconium, magnesium, and cobalt acid lithium ($LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Zr, Mg, aluminum)) of aluminum addition was compounded.

[0075]
The addition of magnesium (Mg) (an addition with an atomic absorption method.) the value produced by analyzing -- it is -- considering it as 1.00-mol% -- the addition (an addition by ICP.) of aluminum (aluminum) the value produced by analyzing -- it is -- positive active material compounded so that it might be considered as 1.00-mol% and the addition (an addition is the value produced by ICP analyzing) of a zirconium (Zr) might be 0.01-mol% was used as the positive active material e1. Positive active material compounded so that similarly the addition of magnesium (Mg) might be made into 1.00-mol%, and the addition of aluminum (aluminum) might be made into 1.00-mol% and the addition of a zirconium (Zr) might be 1.00-mol% was used as the positive active material e2.

[0076]

Subsequently, after producing an anode like **** using each positive active material e1 and e2 which were produced as mentioned above, respectively, the nonaqueous electrolyte secondary battery E1 and E2 were produced like ****, respectively. The thing using the positive active material e1 was used as the cell E1, and the thing using the positive active material e2 was used as the cell E2. When DSC exothermic starting temperature, initial capacity, and a 25 ** charging and discharging cycle capacity maintenance rate (%) were searched for by the same method as **** using each of these cells E1 and E2, respectively, a result as shown in the following table 7 was brought. The result of the cell Z mentioned above, C7, and C8 is also collectively shown in the following table 7.

[Table 7]

電池種類	正極活物質の内訳			DSC発熱開始温度 (℃)	初期容量 (mAh)	25℃充放電サイクル容量維持率 (%)
	Zr添加量 (mol%)	Mg添加量 (mol%)	Al添加量 (mol%)			
Z	0	1.00	1.00	192	1635	90
C7	0.01	1.00	1.00	193	1637	96
C8	1.00	1.00	1.00	192	1635	97
E1	0.01	1.00	1.00	192	1635	90
E2	1.00	1.00	1.00	192	1633	91

[0077]
clear from the result of the above-mentioned table 7 -- as -- a zirconium (Zr) -- the time of calcination -- 0.01-mol% or 1.00-mol% -- in the added positive active material e1, the cell E1 using e2, and E2, it turns out that the capacity maintenance rate (charging and discharging cycle capacity maintenance rate) after 300 cycles does not improve, either. From this, it is thought that the characteristic improvement effect by addition of a zirconium (Zr) is what is obtained when coprecipitation addition is carried out.
[0078]
From the above thing, cobalt volume is received [zirconium / (Zr)] in less than 1.00 mol % and magnesium (Mg) at more than 0.01 mol % to cobalt volume. Less than 3.00 mol % and aluminum (aluminum) at more than 0.01 mol % by adding less than 3.00 mol % according to

coprecipitation simultaneously at more than 0.01 mol % to cobalt volume, It can be said that it becomes possible to attain a good load characteristic, a charging and discharging cycle capacity maintenance rate, and safe performance, without producing capacity lowering.

[0079]

8. Addition ****** of different species element which replaces zirconium (Zr)

Although the example which adds a zirconium (Zr), magnesium (Mg), or ARUMINIU (aluminum) as a different species element to cobalt acid lithium ($LiCoO_2$) was examined in the example mentioned above, Here, the case where titanium (Ti) was added as other different species elements which replace a zirconium (Zr) was examined.

Then, in a cobalt sulfate ($CoSO_4$) solution titanium sulfate ($Ti(SO_4)_2$) and magnesium sulfate ($MgSO_4$) of the specified quantity (or aluminum sulfate ($aluminum_2(SO_4)_3$)). After adding, titanium (Ti) and magnesium (or aluminum) were made to coprecipitate by adding sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) at the time of cobalt carbonate ($CoCO_3$) composition. Then, the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) in which titanium and magnesium (or aluminum) as a starting material of the source of cobalt were added by the thermal decomposition reaction in these was obtained.

[0080]

Subsequently, after preparing lithium carbonate (Li_2CO_3) as a starting material of a lithium source, weighing was carried out so that the mole ratio of lithium and cobalt might be set to 1:1. Subsequently, after mixing these with a mortar, the obtained mixture is calcinated at 850 ** in the air for 20 hours, Titanium and magnesium (or aluminum) compounded the baking body of the lithium content cobalt multiple oxide ($LiCo_{1-x}M_xO_2$ (M=Ti, MgorAl)) added by the surface. Then, the compound baking body was ground until mean particle diameter was set to 10 micrometers, and it was considered as positive active material. In this case, it compounded so that the addition (an addition is the value produced by ICP analyzing in addition) of titanium (Ti) and magnesium (or aluminum) might be 0.50-mol% and 1.00-mol%, respectively, and this was set to the positive active material w1 and w2.

[0081]

Subsequently, after producing an anode like ****, the nonaqueous electrolyte secondary battery W1 (thing using the positive active material w1) and W2 (thing using the positive active material w2) were produced like ****, respectively. When it asked for the existence of DSC exothermic starting temperature, initial capacity, load performance, a 25 ** charging and discharging cycle capacity maintenance rate (%), and a phase transition by the same method as **** using these cells W1 and W2, respectively, a result as shown in the following table 8 was brought. The result of cell A3 and the cell B3 which were mentioned above is also

collectively shown in the following table 8.

[Table 8]

電池種類	正極活物質の内訳				DSC発熱開始温度 (℃)	初期容量 (mAh)	負荷性能 (%)	25℃充放電サイクル容量維持率 (%)	相転移の有無
	Zrの添加量 (mol%)	Tiの添加量 (mol%)	Mgの添加量 (mol%)	Alの添加量 (mol%)					
A3	0.50	なし	1.00	なし	185	1634	95	96	なし
W1	なし	0.50	1.00	なし	174	1634	94	92	なし
B3	0.50	なし	なし	1.00	188	1634	97	92	なし
W2	なし	0.50	なし	1.00	176	1635	97	90	なし

[0082]

When it replaces with a zirconium (Zr) and titanium (Ti) is added so that clearly from the result of the above-mentioned table 8, even if it is the same addition, it turns out that DSC exothermic starting temperature is falling by not less than 10 **. This shows that it is more effective for cobalt acid lithium to add a zirconium (Zr) and magnesium (or aluminum) rather than adding titanium (Ti) and magnesium (or aluminum) as a different species element. If it puts in another way and a zirconium and magnesium (or aluminum) will be homogeneously added on the surface of cobalt acid lithium, it will become possible to raise a 25 ** charging and discharging cycle capacity maintenance rate, with thermal stability (have held high crystallinity) held.

[0083]

In the embodiment mentioned above, after making a zirconium (Zr), magnesium (Mg), or/and aluminum (aluminum) coprecipitate at the time of cobalt carbonate ($CoCO_3$) composition,

these by a thermal decomposition reaction. Although the example which obtains the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) in which the zirconium, magnesium, or/and aluminum (aluminum) as a starting material of the source of cobalt were added was explained, After making a zirconium (Zr), magnesium (Mg), or/and aluminum (aluminum) coprecipitate at the time of cobalt hydroxide ($Co(OH)_2$) composition, these by a thermal decomposition reaction. It may be made to obtain the tricobalt tetroxide (Co_3O_4) in which the zirconium, magnesium, or/and aluminum (aluminum) as a starting material of the source of cobalt were added.

[Brief Description of the Drawings]

[0084]

[Drawing 1]It is a figure showing the charging curve of an anode.

[Drawing 2]the state where the important section of the nonaqueous electrolyte battery of this invention was fractured to the lengthwise direction is shown typically -- it is a fracture perspective view in part.

[Description of Notations]

[0085]

10 [-- A negative electrode, 12a / -- A negative electrode lead, 13 / -- A separator, 14 / -- An electric insulating plate, 15 / -- Armor can (negative pole terminal),] -- A nonaqueous electrolyte battery, 11 -- An anode, 11a -- A positive electrode lead, 12 16 [-- A gasket, 18 / -- A conductive elastic deformation board, 19 / -- PTC element] -- An obturation object, 16a -- An anode cap (positive pole terminal), 16b -- A lid, 17

[Translation done.]

* NOTICES *

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]
[0084]
[Drawing 1]It is a figure showing the charging curve of an anode.
[Drawing 2]the state where the important section of the nonaqueous electrolyte battery of this invention was fractured to the lengthwise direction is shown typically -- it is a fracture perspective view in part.

[Translation done.]

* NOTICES *

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]
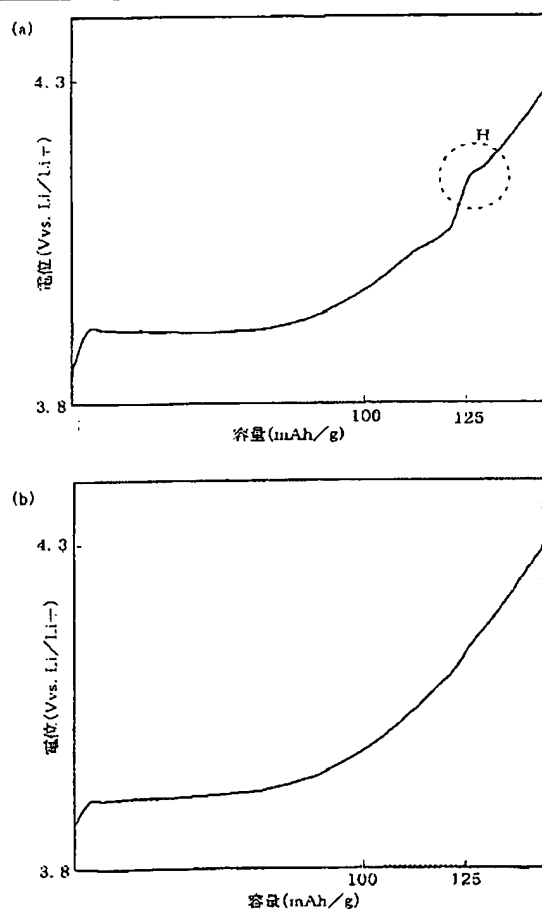
[Drawing 2]
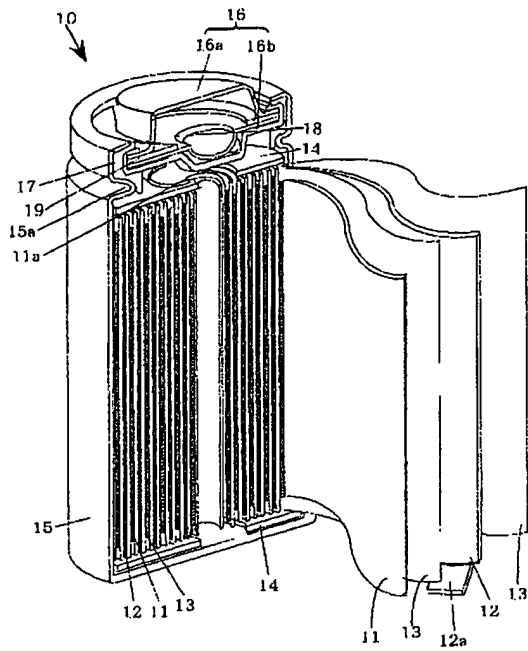
[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)　　　　(12) 公 開 特 許 公 報(A)　　　　(11)特許出願公開番号

特開2005-129489
(P2005-129489A)

(43) 公開日　平成17年5月19日(2005.5.19)

(51) Int.Cl.⁷		F I			テーマコード (参考)
HO1M	4/58	HO1M	4/58		5HO29
HO1M	4/02	HO1M	4/02	C	5HO50
HO1M	10/40	HO1M	10/40	Z	

審査請求　未請求　請求項の数 13　OL　（全 25 頁）

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池およびその製造方法

(57)【要約】
【課題】　電池容量や充放電効率を低下させることなく，熱安定性，負荷性能および充放電サイクル性能が向上した非水電解質二次電池を提供する。
【解決手段】　本発明の非水電解質二次電池10に用いられる正極11は，共沈により0.01モル%以上で1.0モル%以下のジルコニウムと，マグネシウムまたは／およびアルミニウムが添加されたコバルト源としてのコバルト化合物と，リチウム源としてのリチウム化合物との合成により得られた一般式が$LiCo_{1-x}M_xO_2$（M=Zr，Mg，Al）で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物を正極活物質として備えている。
【選択図】　図2
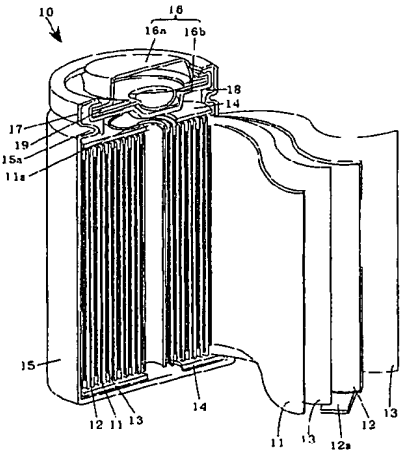
【特許請求の範囲】
【請求項１】
　　リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と，リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と，非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池であって，
　　前記正極活物質は，共沈によりジルコニウムがコバルト量に対して０．０１モル％以上で１．０モル％以下だけ添加されかつマグネシウムがコバルト量に対して０．０１モル％以上で３．０モル％以下だけ添加されたコバルト源としてのコバルト化合物と，リチウム源としてのリチウム化合物との合成により得られた一般式が$LiCo_{1-x}M_xO_2$（M＝Zr，Mg）で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　10
【請求項２】
　　前記コバルト化合物は炭酸コバルトあるいは水酸化コバルトであることを特徴とする請求項１に記載の非水電解質二次電池。
【請求項３】
　　前記一般式が$LiCo_{1-x}M_xO_2$（M＝Zr，Mg）で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物は充電容量が１２５mAh／g付近で相転移がないことを特徴とする請求項１または請求項２に記載の非水電解質二次電池。
【請求項４】
　　リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と，リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と，非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって，　　20
　　コバルト源となるコバルト化合物を熱分解生成するための初期コバルト化合物にコバルト量に対して，ジルコニウムが０．０１モル％以上で１．０モル％以下，マグネシウムが０．０１モル％以上で３．０モル％以下だけ添加されるように共沈させる共沈工程と，
　　前記ジルコニウムおよびマグネシウムが共沈されたコバルト化合物からなる第１成分と，リチウム源となるリチウム化合物からなる第２成分とを混合して混合物とする混合工程と，
　　前記混合物を焼成する焼成工程とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。
【請求項５】
　　リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と，リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と，非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池であって，　　　　　　30
　　前記正極活物質は，共沈によりジルコニウムがコバルト量に対して０．０１モル％以上で１．０モル％以下だけ添加されかつアルミニウムがコバルト量に対して０．０１モル％以上で３．０モル％以下だけ添加されたコバルト源としてのコバルト化合物と，リチウム源としてのリチウム化合物との合成により得られた一般式が$LiCo_{1-x}M_xO_2$（M＝Zr，Al）で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。
【請求項６】
　　前記コバルト化合物は炭酸コバルトあるいは水酸化コバルトであることを特徴とする請求項５に記載の非水電解質二次電池。　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　40
【請求項７】
　　前記一般式が$LiCo_{1-x}M_xO_2$（M＝Zr，Al）で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物は充電容量が１２５mAh／g付近で相転移がないことを特徴とする請求項５または請求項６に記載の非水電解質二次電池。
【請求項８】
　　リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と，リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と，非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって，
　　コバルト源となるコバルト化合物を熱分解生成するための初期コバルト化合物にコバルト量に対して，ジルコニウムが０．０１モル％以上で１．０モル％以下，アルミニウムが０．０１モル％以上で３．０モル％以下だけ添加されるように共沈させる共沈工程と，　　50

　前記ジルコニウムおよびアルミニウムが共沈されたコバルト化合物からなる第１成分と，リチウム源となるリチウム化合物からなる第２成分とを混合して混合物とする混合工程と，

　前記混合物を焼成する焼成工程とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項９】

　リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と，リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と，非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池であって，

　前記正極活物質は，共沈によりコバルト量に対して０．０１モル％以上で１．０モル％以下のジルコニウムと，マグネシウムおよびアルミニウムが添加されたコバルト源としてのコバルト化合物と，リチウム源としてのリチウム化合物との合成により得られた一般式が$LiCo_{1-x}M_xO_2$（M＝Zr，Mg，Al）で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項１０】

　前記マグネシウムの添加量はコバルト量に対して０．０１モル％以上で３．０モル％以下であり，前記アルミニウムの添加量はコバルト量に対して０．０１モル％以上で３．０モル％以下であることを特徴とする請求項９に記載の非水電解質二次電池。

【請求項１１】

　前記コバルト化合物は炭酸コバルトあるいは水酸化コバルトであることを特徴とする請求項９または請求項１０に記載の非水電解質二次電池。

【請求項１２】

　前記一般式が$LiCo_{1-x}M_xO_2$（M＝Zr，Mg，Al）で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物は充電容量が１２５ｍAh／ｇ付近で相転移がないことを特徴とする請求項９から請求項１１のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項１３】

　リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と，リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と，非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって，

　コバルト源となるコバルト化合物を熱分解生成するための初期コバルト化合物にコバルト量に対して，ジルコニウムが０．０１モル％以上で１．０モル％以下，マグネシウムが０．０１モル％以上で３．０モル％以下，アルミニウムが０．０１モル％以上で３．０モル％以下だけ添加されるように共沈させる共沈工程と，

　前記ジルコニウム，マグネシウムおよびアルミニウムが共沈されたコバルト化合物からなる第１成分と，リチウム源となるリチウム化合物からなる第２成分とを混合して混合物とする混合工程と，

　前記混合物を焼成する焼成工程とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

　本発明はリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と，リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と，非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

　近年，小型ビデオカメラ，携帯電話，ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられる電池として，リチウムイオンを吸蔵・放出できる合金もしくは炭素材料などを負極活物質とし，コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$），ニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$），マンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）等のリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池が，小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池として実用化されるようになった。

【０００３】
　上述した非水電解質二次電池の正極活物質に用いられるリチウム含有遷移金属酸化物の
うち，ニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$）にあっては，高容量であるという特徴を有す
る反面，安全性に劣りかつ過電圧が大きいという欠点を有することからコバルト酸リチウ
ムよりも劣っていた。また，マンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）にあっては，資源が豊
富で安価であるという特徴を有する反面，低エネルギー密度で有り，また高温でマンガン
自体が溶解するという欠点を有することからコバルト酸リチウムよりも劣っていた。この
ため，現在においては，リチウム含有遷移金属酸化物としてコバルト酸リチウム（$LiC
oO_2$）を用いることが主流となっている。
【０００４】
　ところで，コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）はリチウムに対して４Ｖ以上の電位に
曝されるため，これを非水電解質二次電池の正極活物質に用いると，充放電サイクルを繰
り返す毎に正極からコバルトが溶出するようになる。このため，正極が劣化して，充放電
サイクル後の容量特性，負荷特性が低下するといった問題を生じた。そこで，コバルト酸
リチウムの合成時に，Ｖ，Ｃｒ，Ｆｅ，Ｍｎ，Ｎｉ，Ａｌ，Ｔｉ，Ｚｒ等の異種元素Ｍが
添加された一般式$LiCo_{1-x}M_xO_2$で表されるリチウム含有コバルト複合酸化物が，例
えば，特許文献１～７にて提案されるようになった。
【０００５】
　これらの特許文献１～７にて提案された一般式$LiCo_{1-x}M_xO_2$で表されるリチウム
含有コバルト複合酸化物においては，コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）に比べて，電
解液中へのコバルトの溶出が抑制されるため，負荷性能および充放電サイクル性能が向上
するようになる。
【特許文献１】特開平４－３１９２６０号公報
【特許文献２】特開２０００－１２３８３４号公報
【特許文献３】特開２００１－３１９６５２号公報
【特許文献４】特開２００２－１９８０５１号公報
【特許文献５】特開２００１－２７３８９６号公報
【特許文献６】特開２００１－０６８１６７号公報
【特許文献７】特開２００４－０４７４３７号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
　しかしながら，上述した特許文献１～７にて提案された異種元素が添加されたリチウム
含有コバルト複合酸化物において，異種元素は電池反応（充放電反応）に寄与しないため
，これらの異種元素の添加量が増大するに伴って電池容量が低下するとともに，充放電効
率も低下するという問題を生じた。また，異種元素を添加すると結晶性が低下するため，
熱安定性も低下するとともに，負荷性能も低下するという問題も生じた。さらに，充放電
サイクル性能についても改善の余地が多々残されている。
【０００７】
　そこで，本発明においては，電池容量や充放電効率を低下させることなく，熱安定性，
負荷性能および充放電サイクル性能が向上した非水電解質二次電池を提供することを目的
とするものである。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
　上記目的を達成するため，本発明の非水電解質二次電池は，共沈によりジルコニウムが
コバルト量に対して０．０１モル％以上で１．０モル％以下だけ添加されかつマグネシウ
ムまたは／およびアルミニウムがコバルト量に対して０．０１モル％以上で３．０モル％
以下だけ添加されたコバルト源としてのコバルト化合物と，リチウム源としてのリチウム
化合物との合成により得られた一般式が$LiCo_{1-x}M_xO_2$（Ｍ＝Ｚｒ，Ｍｇまたは／お
よびＡｌ）で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物を正極活物質として備

えていることを特徴とする。
【０００９】
　ここで，炭酸コバルト，水酸化コバルトなどのコバルト化合物の合成時に共沈によりジルコニウムと，マグネシウムまたは／およびアルミニウムが添加されていると，リチウム含有コバルト複合酸化物の焼成時にジルコニウムとマグネシウムまたは／およびアルミニウムを添加する場合に比べて，少量でリチウム含有コバルト複合酸化物の表面に均質にジルコニウムと，マグネシウムまたは／およびアルミニウムが添加されるようになる。この場合，コバルト化合物の合成時にジルコニウムを共沈により，コバルト量に対して０．０１モル％以上で１．０モル％以下だけ添加すると，容量低下を伴うことなく，性能改善効果が得られることが明らかになった。
【００１０】
　また，通常，コバルト源とリチウム源の混合焼成時にマグネシウムまたは／およびアルミニウムを３．００モル％添加したリチウム含有コバルト複合酸化物は，充電容量が１２５ｍＡｈ／ｇ付近で相転移を生じて，安全性能，充放電サイクル性能などの性能が向上しない。ところが，ジルコニウムの添加に加えて，マグネシウムまたは／およびアルミニウムを同時に共沈添加したリチウム含有コバルト複合酸化物は，充電容量が１２５ｍＡｈ／ｇ付近で相転移を生じることはなく，熱安定性（安全性能）や充放電サイクル性能が向上する。
【００１１】
　これは，ジルコニウムの添加に加えて，マグネシウムまたは／およびアルミニウムを同時に共沈添加すると，ジルコニウムの添加によるコバルトの溶出抑制効果と，マグネシウムまたは／およびアルミニウムの添加による相転移の抑制効果，結晶成長が促進させる効果とが両立して，これらの相乗効果により著しい特性の改善が可能となったためと考えられる。
【００１２】
　そして，上記のような正極活物質を得るためには，コバルト源となるコバルト化合物を熱分解生成するための初期コバルト化合物にコバルト量に対して，ジルコニウムが０．０１モル％以上で１．０モル％以下，マグネシウムまたは／およびアルミニウムが０．０１モル％以上で３．０モル％以下だけ添加されるように共沈させる共沈工程と，ジルコニウムと，マグネシウムまたは／およびアルミニウムが共沈されたコバルト化合物からなる第１成分と，リチウム源となるリチウム化合物からなる第２成分とを混合して混合物とする混合工程と，この混合物を焼成する焼成工程とを備えるようにすればよい。
【００１３】
　なお，本発明においては，熱安定性に優れて高い安全性を示すとともに，充放電サイクル特性が向上し，充電保存時の劣化を抑制した非水電解質二次電池を提供するために，特定の正極活物質を用いた点にその特徴が有る。したがって，負極材料，セパレータ材料，非水電解質材料，結着剤材料などについては，従来より公知の材料を用いることができる。

【発明の効果】
【００１４】
　本発明においては，コバルト源としてのコバルト化合物（例えば，炭酸コバルト，水酸化コバルト）の合成時に，共沈によりジルコニウムがコバルト量に対して０．０１モル％以上で１．０モル％以下だけ添加され，かつマグネシウムまたは／およびアルミニウムがコバルト量に対して０．０１モル％以上で３．０モル％以下だけ添加されたコバルト源としてのコバルト化合物と，リチウム源としてのリチウム化合物との合成により得られた一般式が$LiCo_{1-x}M_xO_2$（Ｍ＝Ｚｒ，Ｍｇまたは／およびＡｌ）で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物を正極活物質として用いるようにしている。これにより，ジルコニウムの少量の添加で，電池容量や充放電効率を低下させることなく，熱安定性，負荷性能および充放電サイクル性能が向上した非水電解質二次電池を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】
【００１５】
　ついで，本発明の実施の形態を図１および図２に基づいて詳細に説明するが，本発明はこの実施の形態に何ら限定されるものでなく，本発明の目的を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。なお，図１は正極の充電曲線を示す図である。また，図２は本発明の非水電解質電池の要部を縦方向に破断した状態を模式的に示す一部破断斜視図である。
【００１６】
１．正極の作製
（１）ＺｒとＭｇが添加されたコバルト複合酸化物の作製
　まず，硫酸コバルト（ＣｏＳＯ$_4$）溶液に所定量の硫酸ジルコニウム（Ｚｒ（ＳＯ$_4$）$_2$）と硫酸マグネシウム（ＭｇＳＯ$_4$）を添加した後，炭酸水素ナトリウム（ＮａＨＣＯ$_3$）を加えることによって，炭酸コバルト（ＣｏＣＯ$_3$）合成時にジルコニウム（Ｚｒ）とマグネシウム（Ｍｇ）を共沈させた。この後，これらを熱分解反応により，コバルト源の出発原料としてのジルコニウムとマグネシウムが添加された四酸化三コバルト（Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$）を得た。
【００１７】
　ついで，リチウム源の出発原料として炭酸リチウム（Ｌｉ$_2$ＣＯ$_3$）を用意した後，リチウムとコバルトのモル比が１：１になるように秤量した。ついで，これらを乳鉢で混合した後，得られた混合物を空気中で８５０℃で２０時間焼成して，ジルコニウムとマグネシウムが表面に添加されたリチウム含有コバルト複合酸化物（ＬｉＣｏ$_{1-x}$Ｍ$_x$Ｏ$_2$（Ｍ＝Ｚｒ，Ｍｇ））の焼成体を合成した。この後，合成した焼成体を平均粒径が１０μmになるまで粉砕して正極活物質とした。
【００１８】
　ここで，コバルト量に対して，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が０．５０ｍｏｌ％で，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量が０．０１ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ａ１とし，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量が０．５０ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ａ２とし，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量が１．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ａ３とし，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量が２．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ａ４とし，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量が３．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ａ５とした。
【００１９】
　また，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が０．５０ｍｏｌ％で，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量が４．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質量ａ６とし，マグネシウム（Ｍｇ）が無添加で合成された正極活物質を正極活物質ｘ１とした。なお，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量はＩＣＰ（Inductivery Coupled Plasma；プラズマ発光分析）により分析して得られた値であり，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量は原子吸光法により分析して得られた値である。
【００２０】
（２）ＺｒとＡｌが添加されたコバルト複合酸化物の作製
　まず，硫酸コバルト（ＣｏＳＯ$_4$）溶液に所定量の硫酸ジルコニウム（Ｚｒ（ＳＯ$_4$）$_2$）と硫酸アルミニウム（Ａｌ$_2$（ＳＯ$_4$）$_3$）を添加した後，炭酸水素ナトリウム（ＮａＨＣＯ$_3$）を加えることによって，炭酸コバルト（ＣｏＣＯ$_3$）合成時にジルコニウム（Ｚｒ）とアルミニウム（Ａｌ）を共沈させた。この後，これらを熱分解反応により，コバルト源の出発原料としてのジルコニウムとアルミニウムが添加された四酸化三コバルト（Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$）を得た。
【００２１】
　ついで，リチウム源の出発原料として炭酸リチウム（Ｌｉ$_2$ＣＯ$_3$）を用意した後，リチウムとコバルトのモル比が１：１になるように秤量した。ついで，これらを乳鉢で混合し

た後，得られた混合物を空気中で８５０℃で２０時間焼成して，ジルコニウムとアルミニウムが表面に添加されたリチウム含有コバルト複合酸化物（$LiCo_{1-x}M_xO_2$（M＝Zr，Al））の焼成体を合成した。この後，合成した焼成体を平均粒径が１０μmになるまで粉砕して正極活物質とした。

【０１２２】

　ここで，コバルト量に対して，ジルコニウム（Zr）の添加量が０．５０mol％で，アルミニウム（Al）の添加量が０．０１mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質b１とし，アルミニウム（Al）の添加量が０．５０mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質b２とし，アルミニウム（Al）の添加量が１．００mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質b３とし，アルミニウム（Al）の添加量が２．００mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質b４とし，アルミニウム（Al）の添加量が３．００mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質b５とした。また，ジルコニウム（Zr）の添加量が０．５０mol％で，アルミニウム（Al）の添加量が４．００mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質量b６とした。なお，ジルコニウム（Zr）およびアルミニウム（Al）の添加量はＩＣＰ（Inductivery Coupled Plasma；プラズマ発光分析）により分析して得られた値である。

【０１２３】

（３）ＺｒとＭｇとＡｌが添加されたコバルト複合酸化物の作製

　まず，硫酸コバルト（$CoSO_4$）溶液に所定量の硫酸ジルコニウム（$Zr(SO_4)_2$）と硫酸マグネシウム（$MgSO_4$）と硫酸アルミニウム（$Al_2(SO_4)_3$）とを添加した後，炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）を加えることによって，炭酸コバルト（$CoCO_3$）合成時にジルコニウム（Zr）とマグネシウム（Mg）とアルミニウム（Al）とを共沈させた。この後，これらを熱分解反応により，コバルト源の出発原料としてのジルコニウムとマグネシウムとアルミニウムが添加された四酸化三コバルト（Co_3O_4）を得た。

【０１２４】

　ついで，リチウム源の出発原料として炭酸リチウム（Li_2CO_3）を用意した後，リチウムとコバルトのモル比が１：１になるように秤量した。ついで，これらを乳鉢で混合した後，得られた混合物を空気中で８５０℃で２０時間焼成して，ジルコニウムとマグネシウムとアルミニウムが表面に添加されたリチウム含有コバルト複合酸化物（$LiCo_{1-x}M_xO_2$（M＝Zr，Mg，Al））の焼成体を合成した。この後，合成した焼成体を平均粒径が１０μmになるまで粉砕して正極活物質とした。

【０１２５】

　ここで，コバルト量に対して，ジルコニウム（Zr）の添加量が０．５０mol％で，かつマグネシウム（Mg）の添加量が１．００mol％で，アルミニウム（Al）の添加量が０．０１mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質c１とした。また，ジルコニウムおよびマグネシウムの添加量は上述のc１と同様で，アルミニウム（Al）の添加量が０．５０mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質c２とし，アルミニウム（Al）の添加量が１．００mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質c３とし，アルミニウム（Al）の添加量が２．００mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質c４とし，アルミニウム（Al）の添加量が３．００mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質c５とした。さらに，ジルコニウムおよびマグネシウムの添加量は上述のc１と同様で，アルミニウム（Al）の添加量が４．００mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質量c６とした。

【０１２６】

　また，コバルト量に対して，ジルコニウム（Zr）の添加量が０．５０mol％で，かつアルミニウム（Al）の添加量が１．００mol％で，マグネシウム（Mg）の添加量が０．０１mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質d１とした。また，ジルコニウムおよびアルミニウムの添加量は上述のd１と同様で，マグネシウム（Mg）

の添加量が０．５０ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｄ２とし，
マグネシウム（Ｍｇ）の添加量が２．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を
正極活物質ｄ４とし，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量が３．００ｍｏｌ％となるように合
成された正極活物質を正極活物質ｄ５とした。さらに，ジルコニウムおよびアルミニウム
の添加量は上述のｄ１と同様で，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量が４．００ｍｏｌ％とな
るように合成された正極活物質量ｄ６とした。
　　なお，ジルコニウム（Ｚｒ）およびアルミニウム（Ａｌ）の添加量はＩＣＰ（Ｉｎｄｕｃｔｉｖ
ｅｒｙ　Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｐｌａｓｍａ；プラズマ発光分析）により分析して得られた値であり，マグネシウ
ム（Ｍｇ）の添加量は原子吸光法により分析して得られた値である。
【００２７】
　　ついで，上述のように作製された各正極活物質ａ１～ａ６，ｘ１，ｂ１～ｂ６，ｃ１～
ｃ６およびｄ１～ｄ６を用いて，これらの各正極活物質が８５質量部で，導電剤としての
炭素粉末が１０質量部で，結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）粉末が５質
量部となるように混合して，正極合剤を作製した。ついで，得られた正極合剤をＮ－メチ
ルピロリドン（ＮＭＰ）と混合して正極スラリーとした後，この正極スラリーを厚みが２
０μｍの正極集電体（アルミニウム箔あるいはアルミニウム合金箔）の両面にドクターブ
レード法により塗布して，正極集電体の両面に活物質層を形成した。これを乾燥させた後
，圧縮ロールを用いて所定の厚み（例えば１７０μｍ）になるまで圧延し，所定寸法（例
えば幅が５５ｍｍで，長さが５００ｍｍ）に切断して，正極１１をそれぞれ作製した。
【００２８】
　　ついで，上述のようにして作製した各正極１１にリチウム金属を対向させ，これらをエ
チレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）からなる等体積混合溶媒
にＬｉＰＦ₆を１モル／リットル溶解して調製した有機電解液中に浸漬して，３００ｍＡ
の電流レートで充電した際の電位挙動をプロットして充電曲線を求めた。すると，正極活
物質ｘ１を用いた正極１１においては，図１（ａ）に示すように，１２５ｍＡｈ／ｇ付近
の充電曲線に相転移に起因する変曲点Ｈが認められた。一方，正極活物質ａ１～ａ６，ｂ
１～ｂ６，ｃ１～ｃ６およびを用いた正極１１においては，図１（ｂ）に示すように，１
２５ｍＡｈ／ｇ付近の充電曲線に相転移に起因する変曲点は認められなかった。なお，図
１（ｂ）は正極活物質ａ３を用いた正極１１の充電曲線を示しているが，正極活物質ａ３
を除く正極活物質ａ１～ａ６およびｂ１～ｂ６，ｃ１～ｃ６を用いた正極１１においても
ほぼ同様な充電曲線が得られた。
【００２９】
２．負極の作製
　　また，天然黒鉛粉末が９５質量部で，結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ
）粉末が５質量部となるように混合した後，これをＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）と混
合して負極スラリーとした。この後，得られた負極スラリーを厚みが１８μｍの負極集電
体（銅箔）の両面にドクターブレード法により塗布して，負極集電体の両面に活物質層を
形成した。これを乾燥させた後，圧縮ロールを用いて所定の厚み（例えば１５５μｍ）に
なるまで圧延し，所定寸法（例えば幅が５７ｍｍで，長さが５５０ｍｍ）に切断して，負
極１２を作製した。
【００３０】
３．非水電解質二次電池の作製
　　ついで，上述のようにして作製した正極１１と負極１２とを用い，これらの間にポリエ
チレン製微多孔膜からなるセパレータ１３を介在させて重ね合わせた後，これを巻き取り
機により渦巻状に巻回して渦巻状電極群を作製した。この後，図２に示すように，渦巻状
電極群の上下にそれぞれ絶縁板１４，１４を配置した後，これらの渦巻状電極群をそれぞ
れ表面にニッケルメッキを施した鉄製の負極端子を兼ねる有底筒状の円筒形外装缶１５内
に開口部より挿入した。ついで，渦巻状電極群の負極１２より延出する負極リード１２ａ
を外装缶１５の内底面に溶接した。一方，渦巻状電極群の正極１１より延出する正極リー
ド１１ａを封口体１６の蓋体１６ｂの下面に溶接した。

【００３１】
　この後，外装缶１５内にエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）からなる等体積混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を１モル／リットル溶解して調製した有機電解液を注入した。ついで，外装缶１５の開口部にポリプロピレン（ＰＰ）製で円筒状のガスケット１７を載置するとともに，このガスケット１７の内部に封口体１６を載置した。この後，外装缶１５の開口部の上端部を内方にかしめることにより封口して，直径が１８ｍｍで，高さ（長さ）が６５ｍｍで設計容量が１６００ｍＡｈの非水電解質電池１０（Ａ１～Ａ６，Ｂ１～Ｂ６，Ｃ１～Ｃ６，Ｄ１～Ｄ６（但し，Ｄ３は除く）およびＸ１）をそれぞれ作製した。

【００３２】
　ここで，正極活物質ａ１を用いた非水電解質電池を電池Ａ１とし，正極活物質ａ２を用いた非水電解質電池を電池Ａ２とし，正極活物質ａ３を用いた非水電解質電池を電池Ａ３とし，正極活物質ａ４を用いた非水電解質電池を電池Ａ４とし，正極活物質ａ５を用いた非水電解質電池を電池Ａ５とし，正極活物質ａ６を用いた非水電解質電池を電池Ａ６とした。また，正極活物質ｂ１を用いた非水電解質電池を電池Ｂ１とし，正極活物質ｂ２を用いた非水電解質電池を電池Ｂ２とし，正極活物質ｂ３を用いた非水電解質電池を電池Ｂ３とし，正極活物質ｂ４を用いた非水電解質電池を電池Ｂ４とし，正極活物質ｂ５を用いた非水電解質電池を電池Ｂ５とし，正極活物質ｂ６を用いた非水電解質電池を電池Ｂ６とした。

【００３３】
　また，正極活物質ｃ１を用いた非水電解質電池を電池Ｃ１とし，正極活物質ｃ２を用いた非水電解質電池を電池Ｃ２とし，正極活物質ｃ３を用いた非水電解質電池を電池Ｃ３とし，正極活物質ｃ４を用いた非水電解質電池を電池Ｃ４とし，正極活物質ｃ５を用いた非水電解質電池を電池Ｃ５とし，正極活物質ｃ６を用いた非水電解質電池を電池Ｃ６とした。さらに，正極活物質ｄ１を用いた非水電解質電池を電池Ｄ１とし，正極活物質ｄ２を用いた非水電解質電池を電池Ｄ２とし，正極活物質ｄ４を用いた非水電解質電池を電池Ｄ４とし，正極活物質ｄ５を用いた非水電解質電池を電池Ｄ５とし，正極活物質ｄ６を用いた非水電解質電池を電池Ｄ６とした。また，正極活物質ｘ１を用いた非水電解質電池を電池Ｘ１とした。

【００３４】
　なお，封口体１６は正極端子となる正極キャップ１６ａと，外装缶１５の開口部を封止する蓋体１６ｂとを備えている。そして，これらの正極キャップ１６ａと蓋体１６ｂからなる封口体１６内に，電池内部のガス圧が上昇して所定の設定圧力（例えば１４ＭＰａ）に達すると変形する導電性弾性変形板１８と，温度が上昇すると抵抗値が増大するＰＴＣ（Positive Temperature Coefficient）素子１９が配設されている。これにより，電池内に過電流が流れて異常な発熱現象を生じると，ＰＴＣ素子１９は抵抗値が増大して過電流を減少させる。そして，電池内部のガス圧が上昇して所定の設定圧力（例えば１４ＭＰａ）以上になると導電性弾性変形板１８は変形して，導電性弾性変形板１８と蓋体１６ｂとの接触が遮断され，過電流あるいは短絡電流が遮断されるようになる。

【００３５】
４．電池特性の測定
（１）充電正極の熱分析（ＤＳＣ発熱開始温度の測定）
　ついで，これらの各電池Ａ１～Ａ６，Ｂ１～Ｂ６，Ｃ１～Ｃ６，Ｄ１～Ｄ６（但し，Ｄ３は除く）およびＸ１を用いて，２５℃の温度環境で，１００ｍＡの充電電流で，電池電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電した。この後，これらの各電池をドライボックス中で分解して正極を取り出し，ジメチルカーボネートで洗浄し，真空乾燥して試験片を得た。これらの試験片４ｍｇに対してエチレンカーボネートを１ｍｇ加えた後，アルゴン雰囲気下でアルミニウム製のセル中に封口した。ついで，これらのセルを示差走査熱量計（ＤＳＣ）に入れて，昇温速度が５℃／ｍｉｎで昇温させて，各試料片が自己発熱を開始する温度（ＤＳＣ発熱開始温度）を測定すると，下記の表１に示すような結果となった。

【００３６】
（２）初期容量
　また，これらの各電池Ａ１～Ａ６，Ｂ１～Ｂ６，Ｃ１～Ｃ６，Ｄ１～Ｄ６（但し，Ｄ３は除く）およびＸ１を用いて，２５℃の温度環境で，１６００ｍＡ（１Ｉｔ：Ｉｔは定格容量（ｍＡｈ）／１ｈ（時間）で表される数値）の充電電流で，電池電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電した後，電池電圧が４．２Ｖの定電圧で終止電流が３０ｍＡになるまで定電圧充電した。この後，１６００ｍＡ（１Ｉｔ）の放電電流で電池電圧が２．７５Ｖになるまで放電させるという充放電を１回だけ行って，放電時間から１サイクル目の放電容量（初期容量）を求めると，下記の表１に示すような結果となった。

【００３７】
（３）負荷性能
　同様に，これらの各電池Ａ１～Ａ６，Ｂ１～Ｂ６，Ｃ１～Ｃ６，Ｄ１～Ｄ６（但し，Ｄ３は除く）およびＸ１を用いて，２５℃の温度環境で，１６００ｍＡ（１Ｉｔ）の充電電流で，電池電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電した後，電池電圧が４．２Ｖの定電圧で終止電流が３０ｍＡになるまで定電圧充電した。この後，１６００ｍＡ（１Ｉｔ）の放電電流で電池電圧が２．７５Ｖになるまで放電させ，これを１サイクル目の充放電とした。続いて，１６００ｍＡ（１Ｉｔ）の充電電流で，電池電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電した後，電池電圧が４．２Ｖの定電圧で終止電流が３０ｍＡになるまで定電圧充電した。この後，４８００ｍＡ（３Ｉｔ）の放電電流で電池電圧が２．７５Ｖになるまで放電させ，これを２サイクル目の充放電とした。ついで，１サイクル目の放電容量に対する２サイクル目の放電容量の比率（％）を負荷性能（％）として求めると，下記の表１に示すような結果となった。

【００３８】
（４）２５℃充放電サイクル容量維持率
　また，これらの各電池Ａ１～Ａ６，Ｂ１～Ｂ６，Ｃ１～Ｃ６，Ｄ１～Ｄ６（但し，Ｄ３は除く）およびＸ１を用いて，２５℃の温度環境で，１６００ｍＡ（１Ｉｔ）の充電電流で，電池電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電した後，電池電圧が４．２Ｖの定電圧で終止電流が３０ｍＡになるまで定電圧充電した。この後，１６００ｍＡ（１Ｉｔ）の放電電流で電池電圧が２．７５Ｖになるまで放電させ，これを１サイクル目の充放電とした。ついで，このような充放電を３００サイクル繰り返して行い，１サイクル目の放電容量に対する３００サイクル目の放電容量の比率（％）を，２５℃での充放電サイクル容量維持率（％）として求めると，下記の表１に示すような結果となった。

【００３９】
（５）６０℃充放電サイクル容量維持率
　また，これらの各電池Ａ１～Ａ６，Ｂ１～Ｂ６，Ｃ１～Ｃ６，Ｄ１～Ｄ６（但し，Ｄ３は除く）およびＸ１を用いて，６０℃の温度環境で，１６００ｍＡ（１Ｉｔ）の充電電流で，電池電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電した後，電池電圧が４．２Ｖの定電圧で終止電流が３０ｍＡになるまで定電圧充電した。この後，１６００ｍＡ（１Ｉｔ）の放電電流で電池電圧が２．７５Ｖになるまで放電させ，これを１サイクル目の充放電とした。ついで，このような充放電を３００サイクル繰り返して行い，１サイクル目の放電容量に対する３００サイクル目の放電容量の比率（％）を，６０℃での充放電サイクル容量維持率（％）として求めると，下記の表１に示すような結果となった。

【００４０】
（６）充電内部短絡試験
　また，これらの各電池Ａ１～Ａ６，Ｂ１～Ｂ６，Ｃ１～Ｃ６，Ｄ１～Ｄ６（但し，Ｄ３は除く）およびＸ１をそれぞれ１０個ずつ用いて，１６００ｍＡ（１Ｉｔ）の充電電流で，電池電圧が４．４Ｖになるまで定電流充電した後，電池電圧が４．４Ｖの定電圧で終止電流が３０ｍＡになるまで定電圧充電した。この後，直径が３ｍｍの鉄製の釘を各電池の中心付近に貫通させ，電池が燃焼した場合に異常と判定する充電内部短絡試験を行い，異常の発生した個数を求めると，下記の表１に示すような結果となった。なお，通常の電池

使用条件においては，充電電圧は４．１～４．２Ｖであって，このような状態におかれることはない。
【００４１】
（７）相転移の有無
　また，各電池Ａ１～Ａ６，Ｂ１～Ｂ６，Ｃ１～Ｃ６，Ｄ１～Ｄ６（但し，Ｄ３は除く）およびＸ１を充放電した際，充電容量が１２５ｍＡｈ／ｇ付近の充放電カーブに相転移に起因する変曲点がみられた場合を相転移有りとし，変曲点がみられなかった場合を相転移なしとして判定する試験を行った結果，下記の表１に示すような結果となった。

【表1】

電池	正極活物質の内訳			DSC発熱開始温度	初期容量	負荷性能	25℃充放電サイクル容量維持率	60℃充放電サイクル容量維持率	内部短絡異常発生数	相転移の有無
種類	Zrの添加量 (mol%)	Mgの添加量 (mol%)	Alの添加量 (mol%)	(℃)	(mAh)	(%)	(%)	(%)	(個)	
X1	0.50	なし	な　し	174	1635	94	92	77	10	有り
A1	0.50	0.01	な　し	179	1638	94	95	80	9	なし
A2	0.50	0.50	な　し	181	1639	95	95	81	8	なし
A3	0.50	1.00	な　し	185	1634	95	96	81	8	なし
A4	0.50	2.00	な　し	185	1632	95	96	82	8	なし
A5	0.50	3.00	な　し	186	1635	94	96	81	7	なし
A6	0.50	4.00	な　し	185	1605	91	96	80	6	なし
B1	0.50	な　し	0.01	183	1635	97	93	81	6	なし
B2	0.50	な　し	0.50	187	1633	97	93	84	6	なし
B3	0.50	な　し	1.00	188	1634	97	92	84	5	なし
B4	0.50	な　し	2.00	188	1633	97	93	83	6	なし
B5	0.50	な　し	3.00	189	1631	97	93	82	5	なし
B6	0.50	な　し	4.00	190	1602	97	93	81	5	なし
C1	0.50	1.00	0.01	191	1639	94	97	83	0	なし
C2	0.50	1.00	0.50	191	1635	94	97	84	0	なし
C3	0.50	1.00	1.00	193	1637	95	96	84	0	なし
C4	0.50	1.00	2.00	194	1632	95	97	84	0	なし
C5	0.50	1.00	3.00	193	1630	95	97	84	0	なし
C6	0.50	1.00	4.00	194	1611	95	96	84	0	なし
D1	0.50	0.01	1.00	191	1636	95	96	83	0	なし
D2	0.50	0.50	1.00	192	1638	95	97	84	0	なし
C3	0.50	1.00	1.00	193	1637	95	96	84	0	なし
D4	0.50	2.00	1.00	193	1640	94	96	84	0	なし
D5	0.50	3.00	1.00	194	1635	94	96	83	0	なし
D6	0.50	4.00	1.00	194	1618	94	96	83	0	なし

【0042】
　上記表1の結果から明らかなように，マグネシウム（Mg）の添加量がコバルト量に対して0.01mol％以上になると，DSC発熱開始温度（℃）が上昇し，25℃，60

℃での３００サイクル後の容量維持率（％）が顕著に向上していることが分かる。これは，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量がコバルト量に対して０．０１ｍｏｌ％以上になると，図１（ｂ）に示されるように，充電容量が１２５ｍＡｈ／ｇ付近で相転移が抑制され，結晶構造が安定化されたためと推測できる。そこで，充電容量が１２５ｍＡｈ／ｇ付近でＸ線回折評価を行ったところ，電池Ｘ１に用いられた正極活物質ｘ１は六方晶系から単斜晶系を経て六方晶系へと相転移することが確認できた。

【００４３】

　ところが，電池Ａ１～Ａ６に用いられた正極活物質ａ１～ａ６においては，図１（ｂ）に示されるように，相転移が無く，六方晶系のままであることが明らかになった。なお，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量がコバルト量に対して４．００ｍｏｌ％以上になると，初期容量が低下するとともに，負荷特性も低下するようになる。これらのことから，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量はコバルト量に対して０．０１ｍｏｌ％以上で３．００ｍｏｌ％以下に規制するのが好ましいということができる。

【００４４】

　同様に，アルミニウムの添加量が０．０１ｍｏｌ％以上になると，ＤＳＣ発熱開始温度（℃）が上昇し，内部短絡試験性能が向上することが分かる。また，６０℃での３００サイクル後の容量維持率（％）が顕著に向上していることが分かる。これは，アルミニウム（Ａｌ）の添加量がコバルト量に対して０．０１ｍｏｌ％以上になると，図１（ｂ）に示されるように，充電容量が１２５ｍＡｈ／ｇ付近で相転移が抑制され，結晶構造が安定化されたためと推測できる。実際に同充電容量付近でのＸ線回折評価を行ったところ，相転移がなく，六方晶系のままであった。なお，４．００ｍｏｌ％以上の添加を行うと電池の初期容量が低下する。したがって，適切な添加量は０．０１％～３．０ｍｏｌ％であると考えられる。

【００４５】

　また，上記表１の結果から明らかなように，Ｚｒ（０．５ｍｏｌ％）とＭｇ（１ｍｏｌ％）のみを添加して，アルミニウム（Ａｌ）が無添加の正極活物質ａ３を用いた電池Ａ３においては，ＤＳＣ発熱開始温度（℃）が１８５℃で充電内部短絡異常発生数が８個と多いことが分かる。これは，正極活物質にアルミニウム（Ａｌ）が添加されていないと，ＤＳＣ発熱開始温度（℃）が低くなって，正極の熱安定性が低下したために，充電内部短絡異常発生数が多くなったと考えられる。

【００４６】

　これに対して，Ｚｒ（０．５ｍｏｌ％）にＭｇ（１ｍｏｌ％）とＡｌ（０．０１～４ｍｏｌ％）の両方が添加された正極活物質ｃ１～ｃ６を用いた電池Ｃ１～Ｃ６においては，充電内部短絡異常発生数が０個と異常が発生していないことが分かる。これは，コバルト量に対してＺｒ（０．５ｍｏｌ％）とＭｇ（１ｍｏｌ％）とともにアルミニウム（Ａｌ）が０．０１ｍｏｌ％以上添加されると，ＤＳＣ発熱開始温度（℃）が１９１℃以上に上昇して，正極の熱安定性が向上したためと考えられる。但し，電池Ｃ６のように，コバルト量に対してアルミニウム（Ａｌ）が４．００ｍｏｌ％だけ添加された正極活物質ｃ６を用いると，初期容量が低下する。このため，アルミニウム（Ａｌ）の添加量はコバルト量に対して０．０１ｍｏｌ％以上で，３．００ｍｏｌ％以下に規制するのが好ましいということができる。

【００４７】

　また，上記表１の結果から明らかなように，Ｚｒ（０．５ｍｏｌ％）とＡｌ（１ｍｏｌ％）のみを添加して，マグネシウム（Ｍｇ）が無添加の正極活物質ｂ３を用いた電池Ｂ３においては，ＤＳＣ発熱開始温度（℃）が１８８℃と低くて充電内部短絡異常発生数が５個と多いことが分かる。これは，正極活物質にマグネシウム（Ｍｇ）が添加されていないと，ＤＳＣ発熱開始温度（℃）が低くなって，正極の熱安定性が低下したために，充電内部短絡異常発生数が多くなったと考えられる。

【００４８】

　これに対して，Ｚｒ（０．５ｍｏｌ％）にＡｌ（１ｍｏｌ％）とＭｇ（０．０１～４ｍ

ｏｌ％）の両方が添加された正極活物質ｄ１～ｄ６を用いた電池Ｄ１～Ｄ６においては，充電内部短絡異常発生数が０個と異常が発生していないとともに，３００サイクル後の容量維持率（充放電サイクル容量維持率）が向上していることが分かる。これは，コバルト量に対してＺｒ（０．５ｍｏｌ％）とＡｌ（１ｍｏｌ％）とともにマグネシウム（Ｍｇ）が０．０１ｍｏｌ％以上添加された正極活物質ｄ１～ｄ６を用いた電池Ｄ１～Ｄ６においては，ＤＳＣ発熱開始温度（℃）が１９１℃以上に上昇して，正極の熱安定性が向上したためと考えられる。但し，電池Ｄ６のように，コバルト量に対してマグネシウム（Ｍｇ）が４．００ｍｏｌ％だけ添加された正極活物質ｄ６を用いると，初期容量が低下する。このため，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量はコバルト量に対して０．０１ｍｏｌ％以上で，３．００ｍｏｌ％以下に規制するのが好ましいということができる。

【００４９】
5．ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量について

ついで，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量について検討した。そこで，コバルト量に対して，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量が１．００ｍｏｌ％で，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が０．０１ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ａ７とし，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が１．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ａ８とした。また，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量が１．００ｍｏｌ％で，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が２．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質量ａ９とし，ジルコニウム（Ｚｒ）が無添加で合成された正極活物質を正極活物質ｘ２とした。

【００５０】
また，コバルト量に対して，アルミニウム（Ａｌ）の添加量が１．００ｍｏｌ％で，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が０．０１ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｂ７とし，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が１．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｂ８とした。また，アルミニウム（Ａｌ）の添加量が１．００ｍｏｌ％で，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が２．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質量ｂ９とし，ジルコニウム（Ｚｒ）が無添加で合成された正極活物質を正極活物質ｙとした。

【００５１】
さらに，コバルト量に対して，マグネシウム（Ｍｇ）およびアルミニウム（Ａｌ）の添加量がともに１．００ｍｏｌ％で，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が０．０１ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｃ７とした。また，マグネシウムおよびアルミニウムの添加量は上述のｃ７と同様で，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が１．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｃ８とし，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が２．００ｍｏｌ％となように合成された正極活物質を正極活物質量ｃ９とし，アルミニウムおよびマグネシウムの添加量は上述のｃ１と同様で，ジルコニウム（Ｚｒ）が無添加で合成された正極活物を正極活物質ｚとした。

なお，上述と同様に，ジルコニウム（Ｚｒ）およびアルミニウム（Ａｌ）の添加量はＩＣＰ（Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｒｙ　Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｐｌａｓｍａ；プラズマ発光分析）により分析して得られた値であり，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量は原子吸光法により分析して得られた値である。

【００５２】
ついで，これらの各正極活物質ａ７～ａ９，ｘ２，ｂ７～ｂ９，ｙ，ｃ７～ｃ９，ｚを用いて，上述と同様に正極１１を作製し，この正極１１を用いて，上述と同様に設計容量が１６００ｍＡｈの非水電解質電池１０（Ａ７～Ａ９，Ｂ７～Ｂ９，Ｃ７～Ｃ９およびＸ２，Ｙ，Ｚ）をそれぞれ作製した。ここで，正極活物質ａ７を用いた非水電解質電池を電池Ａ７とし，正極活物質ａ８を用いた非水電解質電池を電池Ａ８とし，正極活物質ａ９を用いた非水電解質電池を電池Ａ９とした。また，正極活物質ｂ７を用いた非水電解質電池を電池Ｂ７とし，正極活物質ｂ８を用いた非水電解質電池を電池Ｂ８とし，正極活物質ｂ９を用いた非水電解質電池を電池Ｂ９とした。また，正極活物質ｃ７を用いた非水電解質電池を電池Ｃ７とし，正極活物質ｃ８を用いた非水電解質電池を電池Ｃ８とし，正極活物

質ｃ９を用いた非水電解質電池を電池Ｃ９とした。さらに，正極活物質ｘ２を用いた非水
電解質電池を電池Ｘ２とし，正極活物質ｙを用いた非水電解質電池を電池Ｙとし，正極活
物質ｚを用いた非水電解質電池を電池Ｚとした。
【００５３】
　ついで，これらの各電池Ａ７〜Ａ９，Ｂ７〜Ｂ９，Ｃ７〜Ｃ９およびＸ２，Ｙ，Ｚを用
いて，上述と同様な方法により電池特性試験を行って，ＤＳＣ発熱開始温度（℃），初期
容量（ｍＡｈ），負荷性能（％），２５℃充放電サイクル容量維持率（％），６０℃充放電
サイクル容量維持率（％），内部短絡異常発生数（個）および相転移の有無をそれぞれ求
めると，下記の表２に示されるような結果が得られた。なお，下記の表２には上述した電
池Ａ３，Ｂ３，Ｃ３の結果も併せて示している。
【表２】

| 電池種類 | 正極活物質の内訳 | | | ＤＳＣ発熱開始温度（℃） | 初期容量（ｍＡｈ） | 負荷性能（％） | ２５℃充放電サイクル容量維持率（％） | ６０℃充放電サイクル容量維持率（％） | 内部短絡異常発生数（個） | 相転移の有無 |
	Ｚｒの添加量（mol%）	Ｍｇの添加量（mol%）	Ａｌの添加量（mol%）							
Ｘ２	な　し	１．００	な　し	１８７	１６３７	８８	８７	７４	７	なし
Ａ７	０．０１	１．００	な　し	１８７	１６３５	９４	９５	８１	８	なし
Ａ３	０．５０	１．００	な　し	１８５	１６３４	９５	９６	８１	８	なし
Ａ８	１．００	１．００	な　し	１８４	１６３５	９５	９６	８１	８	なし
Ａ９	２．００	１．００	な　し	１８１	１６０２	９５	９６	８３	９	なし
Ｙ	な　し	な　し	１．００	１８８	１６３５	８９	８７	７５	５	なし
Ｂ７	０．０１	な　し	１．００	１８８	１６３５	９７	９３	８３	５	なし
Ｂ３	０．５０	な　し	１．００	１８８	１６３４	９７	９２	８４	５	なし
Ｂ８	１．００	な　し	１．００	１８８	１６３３	９７	９３	８４	５	なし
Ｂ９	２．００	な　し	１．００	１８３	１６０３	９７	９３	８３	８	なし
Ｚ	な　し	１．００	１．００	１９２	１６３５	８８	９０	７５	８	なし
Ｃ７	０．０１	１．００	１．００	１９３	１６３７	９４	９６	８３	０	なし
Ｃ３	０．５０	１．００	１．００	１９３	１６３７	９５	９６	８４	０	なし
Ｃ８	１．００	１．００	１．００	１９２	１６３５	９５	９８	８４	０	なし
Ｃ９	２．００	１．００	１．００	１８８	１６１０	９５	９６	８４	４	なし

【００５４】
　上記表２の結果から明らかなように，ジルコニウム（Ｚｒ）が無添加の正極活物質ｘ２
，ｙを用いた電池Ｘ２，Ｙにおいては，３００サイクル後の２５℃および６０℃での容量
維持率が低下していることが分かる。また，マグネシウムと（Ｍｇ）とアルミニウム（Ａ
ｌ）の両方が添加され，かつジルコニウム（Ｚｒ）が無添加の正極活物質ｚを用いた電池
Ｚにおいては，充電内部短絡異常発生数が８個と多いとともに３００サイクル後の２５℃
および６０℃での容量維持率が低下していることが分かる。これは，正極活物質にジルコ
ニウム（Ｚｒ）が添加されていないと，活物質自体の導電性が低く，短絡電流通電時の電

池温度の上昇が大きいため充電内部短絡異常発生数が多くなるとともに，充放電時の電極反応がスムーズに進行し難くなり，２５℃および６０℃での容量維持率が低下したと考えられる。

【００５５】

　一方，コバルト量に対してジルコニウム（Ｚｒ）が０．０１ｍｏｌ％以上添加された正極活物質ａ３，ａ７〜ａ９（ｂ３，ｂ７〜ｂ９）を用いた電池Ａ３，Ａ７〜Ａ９（Ｂ３，Ｂ７〜Ｂ９）においては，負荷性能および３００サイクル後の２５℃，６０℃での容量維持率（％）が向上していることが分かる。しかしながら，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量がコバルト量に対して２．００ｍｏｌ％添加された正極活物質ａ９（ｂ９）を用いた電池Ａ９（Ｂ９）においては，ＤＳＣ発熱開始温度（℃）が低下して熱安定性が低下するとともに，初期容量も低下するようになる。これらのことから，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量はコバルト量に対して０．０１ｍｏｌ％以上で１．００ｍｏｌ％以下に規制するのが好ましいということができる。

【００５６】

　また，マグネシウムと（Ｍｇ）とアルミニウム（Ａｌ）の両方が添加され，かつジルコニウム（Ｚｒ）が添加された正極活物質ｃ３，ｃ７〜ｃ８を用いた電池Ｃ３，Ｃ７〜Ｃ８においては，充電内部短絡異常発生数が０個と異常が発生していないとともに，３００サイクル後の２５℃および６０℃での容量維持率が向上していることが分かる。これは，コバルト量に対してジルコニウム（Ｚｒ）が０．０１ｍｏｌ％以上添加された正極活物質ｃ３，ｃ７〜ｃ８を用いた電池Ｃ３，Ｃ７〜Ｃ８においては，活物質の導電性が向上することで短絡電流通電時の電池温度の上昇が緩和されたとともに，電極反応がスムーズとなり，コバルトの溶出が抑制されたと考えられる。但し，電池Ｃ９のように，コバルト量に対してジルコニウム（Ｚｒ）が２．００ｍｏｌ％だけ添加された正極活物質ｃ９を用いると，初期容量が低下する。このため，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量はコバルト量に対して０．０１ｍｏｌ％以上で，１．００ｍｏｌ％以下に規制するのが好ましいということができる。

【００５７】

５．ＺｒとＭｇが添加されたコバルト複合酸化物のマグネシウムの共沈添加について

　上述した例においては，炭酸コバルト（ＣｏＣＯ₃）合成時にジルコニウム（Ｚｒ）とマグネシウム（Ｍｇ）を共沈させた後，これを熱分解反応によりジルコニウムおよびマグネシウム添加の四酸化三コバルト（Ｃｏ₃Ｏ₄）を得，これに炭酸リチウム（Ｌｉ₂ＣＯ₃）を添加し，焼成してジルコニウムおよびマグネシウム添加のコバルト酸リチウム（$LiCo_{1-x}M_xO_2$（Ｍ＝Ｚｒ，Ｍｇ））の焼成体とする例について説明した。ここでは，マグネシウムの共沈添加効果について，以下に検討した。

【００５８】

　このため，炭酸コバルト（ＣｏＣＯ₃）合成時にジルコニウム（Ｚｒ）を共沈させた後，これを熱分解反応によりジルコニウム添加の四酸化三コバルト（Ｃｏ₃Ｏ₄）を得た。このようにして，コバルト源の出発原料としてジルコニウム添加の四酸化三コバルト（Ｃｏ₃Ｏ₄）を用意するとともに，リチウム源の出発原料として炭酸リチウム（Ｌｉ₂ＣＯ₃）を用意した。ついで，これらをリチウムとコバルトのモル比が１：１になるように秤量して混合した後，さらに，マグネシウム源として酸化マグネシウム（ＭｇＯ）を加えて混合した。ついで，得られた混合物を空気中で８５０℃で２０時間焼成して，ジルコニウムおよびマグネシウム添加のコバルト酸リチウム（$LiCo_{1-x}M_xO_2$（Ｍ＝Ｚｒ，Ｍｇ））の焼成体を合成した。

【００５９】

　なお，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量（添加量はＩＣＰにより分析して得られた値である）が０．５０ｍｏｌ％で，マグネシウムの添加量（添加量は原子吸光法により分析して得られた値である）が０．０１ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ａ１０とし，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が０．５０ｍｏｌ％で，マグネシウムの添加量が３．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ａ１１とした。

【００６０】
　ついで，上述のように作製された各正極活物質ａ１０，ａ１１を用いて，上述と同様に正極をそれぞれ作製した後，上述と同様に非水電解質二次電池Ａ１０，Ａ１１をそれぞれ作製した。なお，正極活物質ａ１０を用いたものを電池Ａ１０とし，正極活物質ａ１１を用いたものを電池Ａ１１とした。これらの各電池Ａ１０，Ａ１１を用いて，上述と同様な方法により電池特性試験を行って，ＤＳＣ発熱開始温度（℃），初期容量（ｍＡｈ），負荷性能（％），２５℃充放電サイクル容量維持率（％），６０℃充放電サイクル容量維持率（％），内部短絡異常発生数（個）および相転移の有無をそれぞれ求めると，下記の表３に示すような結果となった。なお，下記の表３には，上述した電池Ｘ１，Ａ１，Ａ５の結果も併せて示している。

【表３】

電池	正極活物質の内訳			ＤＳＣ発熱開始温度	初期容量	負荷性能	25℃充放電サイクル容量維持率	60℃充放電サイクル容量維持率	内部短絡異常発生数	相転移の有無
種類	Ｚｒの添加量 (mol%)	Ｍｇの添加量 (mol%)	Ａｌの添加量 (mol%)	（℃）	（ｍＡｈ）	（％）	（％）	（％）	（個）	
Ｘ１	０．５０	な　し	な　し	１７４	１６３５	９４	９２	７７	１０	有り
Ａ１	０．５０	０．０１	な　し	１７９	１６３８	９４	９５	８０	９	なし
Ａ５	０．５０	３．００	な　し	１８６	１６３５	９４	９６	８１	７	なし
Ａ１０	０．５０	０．０１	な　し	１７３	１６３４	９３	９２	７７	１０	有り
Ａ１１	０．５０	３．００	な　し	１７６	１６３５	８８	９３	７７	１０	有り

【００６１】
　上記表３の結果から明らかなように，マグネシウム（Ｍｇ）を焼成時に０．０１ｍｏｌ％あるいは３．００ｍｏｌ％添加した正極活物質ａ１０，ａ１１を用いた電池Ａ１０，Ａ１１においては，マグネシウムの添加量が３．００ｍｏｌ％と多くしても相転移が無くなることはなく，かつ，マグネシウムが無添加の正極活物質ｘ１を用いた電池Ｘ１と比較して，ＤＳＣ発熱開始温度および充放電サイクル容量維持率に顕著な効果が認められなかった。そればかりか，マグネシウムの添加量が３．００ｍｏｌ％と多くした正極活物質ａ１１を用いた電池Ａ１１においては，逆に負荷性能が低下していることが明らかになった。このことから，マグネシウム（Ｍｇ）の添加による特性改善効果は，共沈添加した場合においてのみ得られるものであると考えられる。これは，焼成時に添加されたマグネシウムは，共沈添加された場合に比べて，コバルト酸リチウムに固溶し難いことによるものと考えられる。
【００６２】
６．ＺｒとＡｌが添加されたコバルト複合酸化物のアルミニウムの共沈添加について
　上述と同様に，ＺｒとＡｌが添加されたコバルト複合酸化物（$LiCo_{1-x}M_xO_2$（Ｍ＝Ｚｒ，Ａｌ））のアルミニウムの共沈添加効果についても検討した。そこで，炭酸コバルト（$CoCO_3$）合成時にジルコニウム（Ｚｒ）を共沈させた後，これを熱分解反応によりジルコニウム添加の四酸化三コバルト（Co_3O_4）を得た。このようにして，コバルト源の出発原料としてジルコニウム添加の四酸化三コバルト（Co_3O_4）を用意するとともに，リチウム源の出発原料として炭酸リチウム（Li_2CO_3）を用意した。ついで，これらをリチウムとコバルトのモル比が１：１になるように秤量して混合した後，さらに，アルミニウム源として酸化アルミニウム（Al_2O_3）を加えて混合した。ついで，得られた混合物を空気中で８５０℃で２０時間焼成して，ジルコニウムおよびアルミニウム添加

のコバルト酸リチウム（ＬｉＣｏ$_{1-x}$Ｍ$_x$Ｏ$_2$（Ｍ＝Ｚｒ，Ａｌ））の焼成体を合成した。
【００６３】
　なお，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量（添加量はＩＣＰにより分析して得られた値である）が０．５０ｍｏｌ％で，アルミニウムの添加量（添加量はＩＣＰにより分析して得られた値である）が０．０１ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｂ１０とし，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が０．５０ｍｏｌ％で，アルミニウムの添加量が３．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｂ１１とした。
【００６４】
　ついで，上述のように作製された各正極活物質ｂ１０，ｂ１１を用いて，上述と同様に正極をそれぞれ作製した後，上述と同様に非水電解質二次電池Ｂ１０，Ｂ１１をそれぞれ作製した。なお，正極活物質ｂ１０を用いたものを電池Ｂ１０とし，正極活物質ｂ１１を用いたものを電池Ｂ１１とした。これらの各電池Ｂ１０，Ｂ１１を用いて，上述と同様な方法により電池特性試験を行って，ＤＳＣ発熱開始温度（℃），初期容量（ｍＡｈ），負荷性能（％），２５℃充放電サイクル容量維持率（％），６０℃充放電サイクル容量維持率（％），内部短絡異常発生数（個）および相転移の有無をそれぞれ求めると，下記の表４に示すような結果となった。なお，下記の表４には，上述した電池Ｘ１，Ｂ１，Ｂ５の結果も併せて示している。
【表４】

電池 種類	正極活物質の内訳			ＤＳＣ 発熱開始温度 （℃）	初期容量 （ｍＡｈ）	負荷性能 （％）	25℃充放電サイクル容量維持率 （％）	60℃充放電サイクル容量維持率 （％）	内部短絡異常発生数 （個）	相転移の有無
	Ｚｒの添加量 （mol%）	Ｍｇの添加量 （mol%）	Ａｌの添加量 （mol%）							
Ｘ１	０．５０	な　し	な　し	１７４	１６３５	９４	９２	７７	１０	有り
Ｂ１	０．５０	な　し	０．０１	１８３	１６３５	９７	９３	８１	６	なし
Ｂ５	０．５０	な　し	３．００	１８９	１６３１	９７	９３	８２	５	なし
Ｂ１０	０．５０	な　し	０．０１	１７３	１６３４	９３	９２	７６	１０	有り
Ｂ１１	０．５０	な　し	３．００	１７６	１６３５	９４	９２	７８	１０	有り

【００６５】
　上記表４の結果から明らかなように，アルミニウム（Ａｌ）を焼成時に０．０１ｍｏｌ％あるいは３．００ｍｏｌ％添加した正極活物質ｂ１０，ｂ１１を用いた電池Ｂ１０，Ｂ１１においては，アルミニウムの添加量が３．００ｍｏｌ％と多くしても相転移が無くなることはなく，かつ，アルミニウムが無添加の正極活物質ｘ１を用いた電池Ｘ１と比較して，ＤＳＣ発熱開始温度および負荷性能に顕著な改善効果が認められなかった。また，３．００ｍｏｌ％以上の添加では初期容量が低下することが考えられるため，アルミニウムの添加による改善効果は共沈添加した場合にのみ得られるものであると考えられる。
【００６６】
７．ＺｒとＭｇとＡｌが添加されたコバルト複合酸化物の共沈添加について
（１）アルミニウムの共沈添加について
　上述と同様に，ＺｒとＭｇとＡｌが添加されたコバルト複合酸化物（ＬｉＣｏ$_{1-x}$Ｍ$_x$Ｏ$_2$（Ｍ＝Ｍｇ，Ｚｒ，Ａｌ））のアルミニウムの共沈添加効果についても検討した。このため，炭酸コバルト（ＣｏＣＯ$_3$）合成時にジルコニウム（Ｚｒ）とマグネシウム（Ｍｇ）を共沈させた後，これを熱分解反応によりジルコニウムとマグネシウム添加の四酸化三コバルト（Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$）を得た。このようにして，コバルト源の出発原料としてジルコニウ

ムとマグネシウム添加の四酸化三コバルト（Co_3O_4）を用意するとともに，リチウム源の出発原料として炭酸リチウム（Li_2CO_3）を用意した。ついで，これらをリチウムとコバルトのモル比が１：１になるように秤量して混合した後，さらに，アルミニウム源として酸化アルミニウム（Al_2O_3）を加えて混合した。ついで，得られた混合物を空気中で８５０℃で２０時間焼成して，ジルコニウム，マグネシウムおよびアルミニウム添加のコバルト酸リチウム（$LiCo_{1-x}M_xO_2$（M＝Mg，Zr，Al））の焼成体を合成した。

【００６７】
　なお，ジルコニウム（Zr）の添加量（添加量はICPにより分析して得られた値である）を０．５０mol％とし，マグネシウム（Mg）添加量（添加量は原子吸光法により分析して得られた値である）を１．００mol％とし，かつアルミニウム（Al）の添加量（添加量はICPにより分析して得られた値である）が０．０１mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｃ１０とした。同様に，ジルコニウム（Zr）の添加量を０．５０mol％とし，マグネシウム（Mg）の添加量を１．００mol％とし，かつアルミニウム（Al）の添加量が３．００mol％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｃ１１とした。

【００６８】
　ついで，上述のように作製された各正極活物質ｃ１０，ｃ１１を用いて，上述と同様に正極をそれぞれ作製した後，上述と同様に非水電解質二次電池Ｃ１０，Ｃ１１をそれぞれ作製した。なお，正極活物質ｃ１０を用いたものを電池Ｃ１０とし，正極活物質ｃ１１を用いたものを電池Ｃ１１とした。これらの各電池Ｃ１０，Ｃ１１を用いて，上述と同様な方法により，DSC発熱開始温度，初期容量，２５℃充放電サイクル容量維持率（％）をそれぞれ求めると，下記の表５に示すような結果となった。なお，下記の表５には，上述した電池Ａ３，Ｃ１，Ｃ５の結果も併せて示している。

【表５】

電池	正極活物質の内訳			DSC発熱開始温度（℃）	初期容量（mAh）	２５℃充放電サイクル容量維持率（％）
種類	Zr添加量(mol%)	Mg添加量(mol%)	Al添加量(mol%)			
A3	0.50	1.00	0	185	1635	96
C1	0.50	1.00	0.01	191	1639	97
C5	0.50	1.00	3.00	193	1630	97
C10	0.50	1.00	0.01	184	1633	96
C11	0.50	1.00	3.00	186	1629	96

【００６９】
　上記表５の結果から明らかなように，アルミニウム（Al）を焼成時に０．０１mol％あるいは３．００mol％添加した正極活物質ｃ１０，ｃ１１を用いた電池Ｃ１０，Ｃ１１においては，アルミニウム（Al）の添加量が３．００mol％と多くしてもDSC発熱開始温度の上昇に顕著な効果が認められなかった。このことから，アルミニウム（Al）の添加による特性改善効果は，共沈添加した場合においてのみ得られるものであると考えられる。

【００７０】

（２）マグネシウムの共沈添加について

　また，ＺｒとＭｇとＡｌが添加されたコバルト複合酸化物（ＬｉＣｏ$_{1-x}$Ｍ$_x$Ｏ$_2$（Ｍ＝Ｍｇ，Ｚｒ，Ａｌ））のマグネシウムの共沈添加についても検討した。そこで，炭酸コバルト（ＣｏＣＯ$_3$）合成時にジルコニウム（Ｚｒ）とアルミニウム（Ａｌ）を共沈させた後，これを熱分解反応によりジルコニウム，アルミニウム添加の四酸化三コバルト（Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$）を得た。このようにして，コバルト源の出発原料としてジルコニウムとアルミニウム添加の四酸化三コバルト（Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$）を用意するとともに，リチウム源の出発原料として炭酸リチウム（Ｌｉ$_2$ＣＯ$_3$）を用意した。ついで，これらをリチウムとコバルトのモル比が１：１になるように秤量して混合した後，さらに，マグネシウム源として酸化マグネシウム（ＭｇＯ）を加えて混合した。ついで，得られた混合物を空気中で８５０℃で２０時間焼成して，ジルコニウム，マグネシウムおよびアルミニウム添加のコバルト酸リチウム（ＬｉＣｏ$_{1-x}$Ｍ$_x$Ｏ$_2$（Ｍ＝Ｍｇ，Ｚｒ，Ａｌ））の焼成体を合成した。

【００７１】

　なお，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量（添加量はＩＣＰにより分析して得られた値である）を０．５０ｍｏｌ％とし，アルミニウム（Ａｌ）の添加量（添加量はＩＣＰにより分析して得られた値である）を１．００ｍｏｌ％とし，かつマグネシウム（Ｍｇ）の添加量（添加量は原子吸光法により分析して得られた値である）が０．０１ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｄ１０とした。同様に，ジルコニウム（Ｚｒ）の添加量を０．５０ｍｏｌ％とし，アルミニウム（Ａｌ）の添加量を１．００ｍｏｌ％とし，かつマグネシウム（Ｍｇ）の添加量が３．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｄ１１とした。

【００７２】

　ついで，上述のように作製された各正極活物質ｄ１０，ｄ１１を用いて，上述と同様に正極をそれぞれ作製した後，上述と同様に非水電解質二次電池Ｄ１０，Ｄ１１をそれぞれ作製した。なお，正極活物質ｄ１０を用いたものを電池Ｄ１０とし，正極活物質ｄ１１を用いたものを電池Ｄ１１とした。これらの各電池Ｄ１０，Ｄ１１を用いて，上述と同様な方法により，ＤＳＣ発熱開始温度，初期容量，２５℃充放電サイクル容量維持率（％）をそれぞれ求めると，下記の表６に示すような結果となった。なお，下記の表６には，上述した電池Ｂ３，Ｄ１，Ｄ５の結果も併せて示している。

【表６】

電池種類	正極活物質の内訳			ＤＳＣ発熱開始温度（℃）	初期容量（ｍＡｈ）	２５℃充放電サイクル容量維持率（％）
	Ｚｒ添加量(mol%)	Ｍｇ添加量(mol%)	Ａｌ添加量(mol%)			
Ｂ３	０．５０	０	１．００	１８８	１６３４	９２
Ｄ１	０．５０	０．０１	１．００	１９１	１６３６	９６
Ｄ５	０．５０	３．００	１．００	１９４	１６３５	９６
Ｄ１０	０．５０	０．０１	１．００	１８８	１６３４	９２
Ｄ１１	０．５０	３．００	１．００	１８９	１６３２	９３

【００７３】

　上記表６の結果から明らかなように，マグネシウム（Ｍｇ）を焼成時に０．０１ｍｏｌ％あるいは３．００ｍｏｌ％添加した正極活物質ｄ１０，ｄ１１を用いた電池Ｄ１０，Ｄ

１１においては，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量が３．００ｍｏｌ％と多くしてもＤＳＣ発熱開始温度の上昇に顕著な効果が認められないとともに，３００サイクル後の容量維持率（充放電サイクル容量維持率）も向上しないことが分かる。このことから，マグネシウム（Ｍｇ）の添加による特性改善効果は，共沈添加した場合においてのみ得られるものであると考えられる。

【００７４】

（３）ジルコニウムの共沈添加について

　さらに，ＺｒとＭｇとＡｌが添加されたコバルト複合酸化物（$LiCo_{1-x}M_xO_2$（Ｍ＝Ｍｇ，Ｚｒ，Ａｌ））のジルコニウムの共沈添加についても検討した。そこで，炭酸コバルト（$CoCO_3$）合成時にマグネシウム（Ｍｇ）とアルミニウム（Ａｌ）を共沈させた後，これを熱分解反応によりマグネシウムとアルミニウム添加の四酸化三コバルト（Co_3O_4）を得た。このようにして，コバルト源の出発原料としてマグネシウムとアルミニウム添加の四酸化三コバルト（Co_3O_4）を用意するとともに，リチウム源の出発原料として炭酸リチウム（Li_2CO_3）を用意した。ついで，これらをリチウムとコバルトのモル比が１：１になるように秤量して混合した後，さらに，ジルコニウム源として酸化ジルコニウム（ZrO_2）を加えて混合した。ついで，得られた混合物を空気中で８５０℃で２０時間焼成して，ジルコニウム，マグネシウムおよびアルミニウム添加のコバルト酸リチウム（$LiCo_{1-x}M_xO_2$（Ｍ＝Ｚｒ，Ｍｇ，Ａｌ））の焼成体を合成した。

【００７５】

　なお，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量（添加量は原子吸光法により分析して得られた値である）を１．００ｍｏｌ％とし，アルミニウム（Ａｌ）の添加量（添加量はＩＣＰにより分析して得られた値である）を１．００ｍｏｌ％とし，かつジルコニウム（Ｚｒ）の添加量（添加量はＩＣＰにより分析して得られた値である）が０．０１ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｅ１とした。同様に，マグネシウム（Ｍｇ）の添加量を１．００ｍｏｌ％とし，アルミニウム（Ａｌ）の添加量を１．００ｍｏｌ％とし，かつジルコニウム（Ｚｒ）の添加量が１．００ｍｏｌ％となるように合成された正極活物質を正極活物質ｅ２とした。

【００７６】

　ついで，上述のように作製された各正極活物質ｅ１，ｅ２を用いて，上述と同様に正極をそれぞれ作製した後，上述と同様に非水電解質二次電池Ｅ１，Ｅ２をそれぞれ作製した。なお，正極活物質ｅ１を用いたものを電池Ｅ１とし，正極活物質ｅ２を用いたものを電池Ｅ２とした。これらの各電池Ｅ１，Ｅ２を用いて，上述と同様な方法により，ＤＳＣ発熱開始温度，初期容量，２５℃充放電サイクル容量維持率（％）をそれぞれ求めると，下記の表７に示すような結果となった。なお，下記の表７には，上述した電池Ｚ，Ｃ７，Ｃ８の結果も併せて示している。

【表7】

電池種類	正極活物質の内訳			DSC発熱開始温度（℃）	初期容量（mAh）	25℃充放電サイクル容量維持率（％）
	Zr添加量（mol%）	Mg添加量（mol%）	Al添加量（mol%）			
Z	0	1.00	1.00	192	1635	90
C7	0.01	1.00	1.00	193	1637	96
C8	1.00	1.00	1.00	192	1635	97
E1	0.01	1.00	1.00	192	1635	90
E2	1.00	1.00	1.00	192	1633	91

【００７７】
　上記表7の結果から明らかなように，ジルコニウム（Zr）を焼成時に０．０１ｍｏｌ％あるいは１．００ｍｏｌ％添加した正極活物質ｅ１，ｅ２を用いた電池Ｅ１，Ｅ２においては，３００サイクル後の容量維持率（充放電サイクル容量維持率）も向上しないことが分かる。このことから，ジルコニウム（Zr）の添加による特性改善効果は，共沈添加した場合においてのみ得られるものであると考えられる。

【００７８】
　以上のことから，ジルコニウム（Zr）をコバルト量に対して０．０１モル％以上で１．００モル％以下，マグネシウム（Mg）をコバルト量に対して０．０１モル％以上で３．００モル％以下，アルミニウム（Al）をコバルト量に対して０．０１モル％以上で３．００モル％以下を同時に共沈により添加することにより，容量低下を生じることなく，良好な負荷特性，充放電サイクル容量維持率および安全性能を達成することが可能となるということができる。

【００７９】
８．ジルコニウム（Zr）に代わる異種元素の添加ついて
　上述した例においては，コバルト酸リチウム（LiCoO₂）に異種元素としてジルコニウム（Zr）とマグネシウム（Mg）あるいはアルミニウ（Al）を添加する例について検討したが，ここではジルコニウム（Zr）に代わる他の異種元素としてチタン（Ti）を添加した場合について検討した。
　そこで，硫酸コバルト（CoSO₄）溶液に所定量の硫酸チタン（Ti（SO₄）₂）と硫酸マグネシウム（MgSO₄）（あるいは硫酸アルミニウム（Al₂（SO₄）₃））を添加した後，炭酸水素ナトリウム（NaHCO₃）を加えることによって，炭酸コバルト（CoCO₃）合成時にチタン（Ti）とマグネシウム（あるいはアルミニウム）を共沈させた。この後，これらを熱分解反応により，コバルト源の出発原料としてのチタンとマグネシウム（あるいはアルミニウム）が添加された四酸化三コバルト（Co₃O₄）を得た。

【００８０】
　ついで，リチウム源の出発原料として炭酸リチウム（Li₂CO₃）を用意した後，リチウムとコバルトのモル比が１：１になるように秤量した。ついで，これらを乳鉢で混合した後，得られた混合物を空気中で８５０℃で２０時間焼成して，チタンとマグネシウム（あるいはアルミニウム）が表面に添加されたリチウム含有コバルト複合酸化物（LiCo₁₋ₓMₓO₂（M＝Ti，MgorAl））の焼成体を合成した。この後，合成した焼成体を平均粒径が１０μmになるまで粉砕して正極活物質とした。この場合，チタン（Ti）

およびマグネシウム（あるいはアルミニウム）の添加量（なお，添加量はＩＣＰにより分析して得られた値である）がそれぞれ０．５０ｍｏｌ％および１．００ｍｏｌ％になるように合成し，これを正極活物質ｗ１，ｗ２とした。

【００８１】

　ついで，上述と同様に正極を作製した後，上述と同様に非水電解質二次電池Ｗ１（正極活物質ｗ１を用いたもの），Ｗ２（正極活物質ｗ２を用いたもの）をそれぞれ作製した。これらの電池Ｗ１，Ｗ２を用いて，上述と同様な方法により，ＤＳＣ発熱開始温度，初期容量，負荷性能，２５℃充放電サイクル容量維持率（％）および相転移の有無をそれぞれ求めると，下記の表８に示すような結果となった。なお，下記の表８には，上述した電池Ａ３および電池Ｂ３の結果も併せて示している。

【表８】

電池種類	正 極 活 物 質 の 内 訳				ＤＳＣ発熱開始温度（℃）	初期容量（mAh）	負荷性能（％）	２５℃充放電サイクル容量維持率（％）	相転移の有無
	Ｚｒの添加量(mol%)	Ｔｉの添加量(mol%)	Ｍｇの添加量(mol%)	Ａｌの添加量(mol%)					
Ａ３	０．５０	なし	１．００	なし	１８５	１６３４	９５	９６	なし
Ｗ１	なし	０．５０	１．００	なし	１７４	１６３４	９４	９２	なし
Ｂ３	０．５０	なし	なし	１．００	１８８	１６３４	９７	９２	なし
Ｗ２	なし	０．５０	なし	１．００	１７６	１６３５	９７	９０	なし

【００８２】

　上記表８の結果から明らかなように，ジルコニウム（Ｚｒ）に代えてチタン（Ｔｉ）を添加した場合，同じ添加量であっても，ＤＳＣ発熱開始温度が１０℃以上も低下していることが分かる。このことから，コバルト酸リチウムに異種元素としてチタン（Ｔｉ）とマグネシウム（あるいはアルミニウム）を添加するよりも，ジルコニウム（Ｚｒ）とマグネシウム（あるいはアルミニウム）を添加した方が効果的であることが分かる。換言すると，コバルト酸リチウムの表面に均質にジルコニウムとマグネシウム（あるいはアルミニウム）を添加すると，熱安定性を保持したまま（高い結晶性を保持したまま），２５℃充放電サイクル容量維持率を向上させることが可能となる。

【００８３】

　なお，上述した実施の形態においては，炭酸コバルト（$CoCO_3$）合成時にジルコニウム（Ｚｒ）とマグネシウム（Ｍｇ）または／およびアルミニウム（Ａｌ）を共沈させた後，これらを熱分解反応により，コバルト源の出発原料としてのジルコニウムとマグネシウムまたは／およびアルミニウム（Ａｌ）が添加された四酸化三コバルト（Co_3O_4）を得る例について説明したが，水酸化コバルト（$Co(OH)_2$）合成時にジルコニウム（Ｚｒ）とマグネシウム（Ｍｇ）または／およびアルミニウム（Ａｌ）を共沈させた後，これらを熱分解反応により，コバルト源の出発原料としてのジルコニウムとマグネシウムまたは／およびアルミニウム（Ａｌ）が添加された四酸化三コバルト（Co_3O_4）を得るようにしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【００８４】

【図１】正極の充電曲線を示す図である。

【図２】本発明の非水電解質電池の要部を縦方向に破断した状態を模式的に示す一部破断

斜視図である。
【符号の説明】
【００８５】
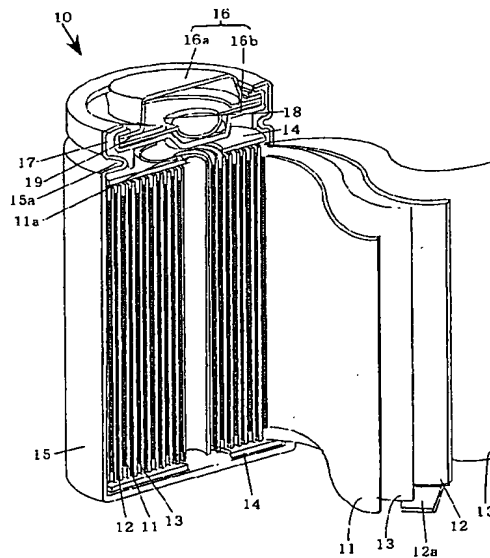１０…非水電解質電池，１１…正極，１１ａ…正極リード，１２…負極，１２ａ…負極リ
ード，１３…セパレータ，１４…絶縁板，１５…外装缶（負極端子），１６…封口体，１
６ａ…正極キャップ（正極端子），１６ｂ…蓋体，１７…ガスケット，１８…導電性弾性
変形板，１９…ＰＴＣ素子

【図１】
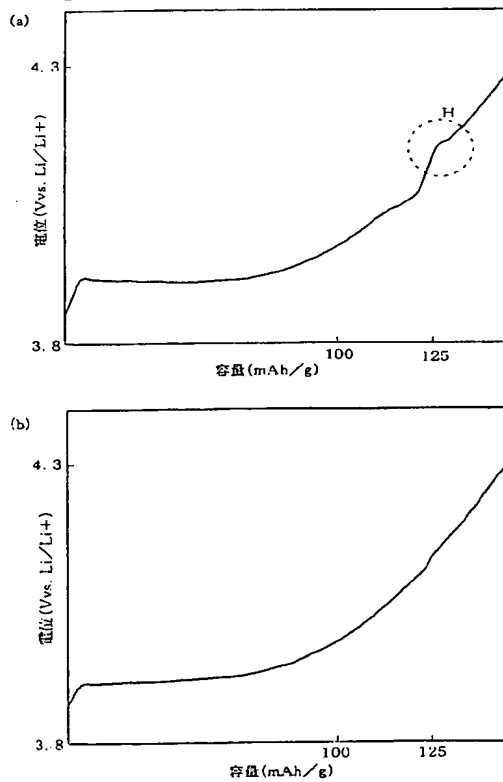
【図２】

フロントページの続き

(72)発明者　西田　伸道
　　　　　　　大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内